Aus dem Pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg
Direktor: Professor Dr. K. Brand

Über die Prüfungsmethoden von Oleum Chenopodii anthelminthici und über die Verwendung des Dielkometers bei der Beurteilung der Olea aetherea des DAB-6.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Hohen Philosophischen Fakultät der
Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

Robert Erwin Georg Preuß
aus Neusalz (Oder)

MARBURG 1937

BUCHDRUCKEREI JOH. HAMEL, MARBURG a. d. LAHN

Als Dissertation angenommen am 7. 6. 1937
Berichterstatter: Professor Dr. Brand
Tag der mündlichen Prüfung: 16. 6. 1937

Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät.
Dekan: Professor Dr. phil. Dr. Ing. Wachtsmuth

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen Eltern
in Dankbarkeit
gewidmet!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554427_0102

Inhaltsübersicht

Teil I.

Literaturteil: Seite

Vorkommen und Gewinnung des Chenopodiumöles . . . 7
Eigenschaften und Bestandteile des Chenopodiumöles . . 7
Wirkungsweise des Chenopodiumöles 9
Bestimmungsmethoden des Chenopodiumöles 10
Acetylierung von Wurmsamenöl 11
Titrimetrische Gehaltsbestimmungen des Wurmsamenöles 13

Allgemeiner Teil:

Nachprüfung der jodometrischen Methode zur Ermittlung des Ascaridols im Wurmsamenöl 15
Versuche der Wertbestimmung des Wurmsamenöls mit $KMnO_4$ 16
Versuche über die Acetylierung und reduzierende Acetylierung von Wurmsamenöl 26
Optische Brechung von Ascaridol u. Wurmsamenöl bei 20° 28
Optische Drehung des Wurmsamenöls 30
Bestimmung der Dichte von Wurmsamenölen 30
Bestimmung der Tropfenzahl nach I. Traube 31
Absorptionsspektrum von Ascaridol 31
Bestimmung der Dielektrizitätskonstante von Ascaridol, einigen Wurmsamenölen sowie Cymol und Terpentinöl 32

Teil II.

Dielektrizitätskonstanten - Messung aetherischer Öle und deren Bestandteile sowie der Einfluß einiger Verfälschungsmittel auf die Dielektrizitätskonstante aetherischer Öle . . 53

Seite

Oleum Angelicae 36
Oleum Anisi 37
Oleum Calami 37
Oleum Carvi 39
Oleum Caryophylli 40
Oleum Chenopodii anthelminthici 40
Oleum Cinnamomi 40
Oleum Citri 41
Oleum Citronellae 42
Oleum Eukalypti 43
Oleum Foeniculi 44
Oleum Juniperi 44
Oleum Lavandulae 44
Neutralisation von Lavendelöl 46
Oleum Ligni Cedri 47
Oleum Menthae piperitae 47
Oleum Macidis 47
Oleum Rosmarini 48
Oleum Santali 48
Oleum Sinapis 49
Oleum Terebinthinae rectificatum 49
Oleum Thymi 49
Oleum Valerianae 50

Versuchsteil:

Titration des Ascaridols im Wurmsamenöl, bei welcher die Arbeitsvorschrift der britischen Pharmakopoe mit einigen Abweichungen angewendet wurde . . . 51
Versuche zur Wertbestimmung des Wurmsamenöls mit $KMnO_4$ 52
Versuche über die Acetylierung und reduzierende Acetylierung von Wurmsamenöl 59
Literaturverzeichnis: 61

Teil I.

Vorkommen und Gewinnung des Chenopodiumöles.

Bereits G. Baumert und K. Halpern[1]) berichteten im Jahre 1894, daß Engelhard aus Chenopodium anthelminthicum Bert. eine gelblich-weiße Substanz von bitterlich kratzendem Geschmack (11. in Alkohol, wl. in Äther) erhalten habe, welche sich beim Erhitzen unter Ammoniakentwicklung zersetzt habe, und deren Natur nicht aufgeklärt worden sei.

Schimmel & Co.[2]) schlugen vor, das Chenopodiumöl aus den Samen in gequetschtem Zustande — das samenfreie Kraut liefert nach Angabe der Firma kein Öl — durch Destillation zu gewinnen, da sich bei Anwendung von Samen und Kraut die Zusammensetzung und die Eigenschaften des Öles ändern.

Nach Thoms[3]) ist das Oleum Chenopodii anthelminthici das ätherische Öl von Chenopodium ambrosioides L. var. anthelminthicum Gray und wird aus dem fruchttragenden Kraut oder aber meist nur aus den Früchten der Pflanze (nicht aus den Samen, wie DAB-6 fälschlich schreibt) gewonnen. Es enthält als Hauptbestandteil Ascaridol (I) neben p-Cymol und geringen Mengen von Terpenen. Das ätherische Öl des nicht fruchttragenden Krautes unterscheidet sich nach Thoms von dem der Früchte durch einen wesentlich geringeren Ascaridolgehalt.

Eigenschaften und Bestandteile des Chenopodiumöles.

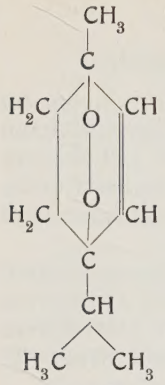
Das Chenopodiumöl beschreibt Thoms[4]) als farblose oder gelbliche, optisch aktive (α_D^{20} = —4° bis —9°) Flüssigkeit von widerlichem, stark durchdringendem Geruch sowie von bitterlich brennendem Geschmack und der Dichte = 0,958—0,985. Als wirksames Prinzip des Öles ist das Ascaridol anzusehen. Der Ascaridolgehalt wechselt in den Ölen von 62—70%, geht aber bei leichtem Öl (d_{15} = 0,9426) sogar bis auf 45% herab.

Nach A. Rodjestwensky[5]) soll die Dichte des Wurmsamenöles zwischen 0,955 und 1,008 (?) schwanken, und je höher sie ist, umso wirksamer soll das Öl sein. Gutes Wurmsamenöl soll sich in 70 Vol. %igem Weingeist im Verhältnis 1 : 1 bis höchstens 1 : 8 klar lösen. Sein Gehalt an Ascaridol beträgt nach A. Rodjestwensky meistens 60 v. H., doch soll auch Öl mit einem Gehalt von 80 v. H. angetroffen werden.

Schimmel & Co.[6]) stellten fest, daß außer den zur Zeit ihrer Untersuchung bekannten Bestandteilen des Chenopodiumöles — nämlich: Ascaridol, Ascaridolglykol, Ascaridolglykolanhydrid, p-Cymol, α-Terpinen, Buttersäure, Salicylsäure, Methylsalicylat,

d-Kampfer — noch 2,8,(9)p-Menthadien, l-Limonen und wahrscheinlich sym.-Dimethyläthylenoxyd in dem Öl enthalten sind:

I

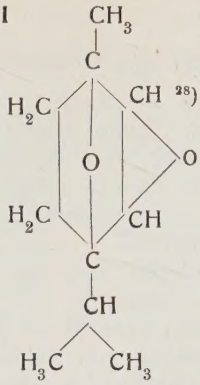


Ascaridol

$C_{10}H_{16}O_2$

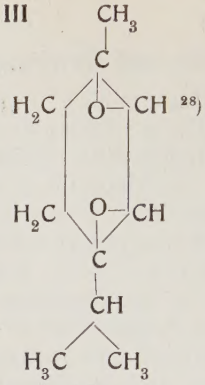
Mol = 168,13

II

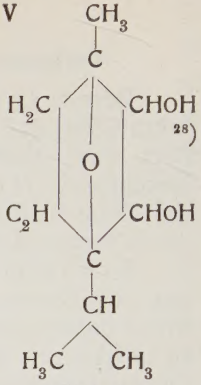


Ascaridolglykolanhydrid

III

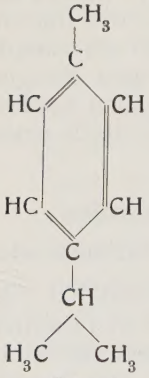


IV



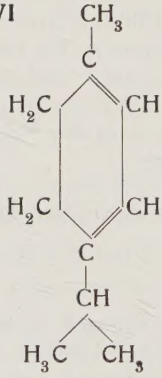
—Glykol

V



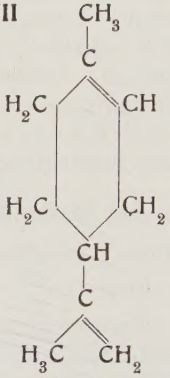
p-Cymol

VI



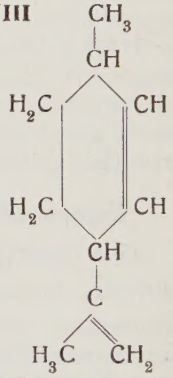
Δ 1,3α-Terpinen

VII



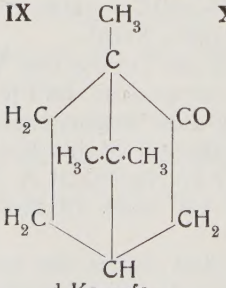
Limonen

VIII



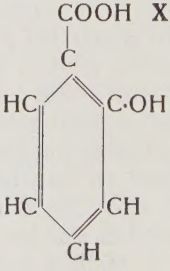
Δ 2,8 (9)p-Menthadien

IX



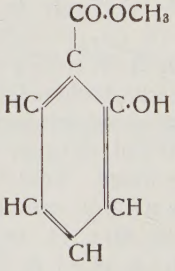
d-Kampfer

X



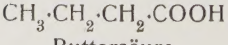
Salicylsäure

XI



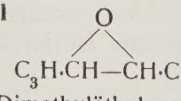
Methylsalicylat

XII



Buttersäure

XIII



Dimethyläthylenoxyd

Thomas Anderson Henry und Humphrey Paget[7]) beschreiben das Wurmsamenöl folgendermaßen: d_{15}^{15} = 0,9582 bis 0,9723, $[\alpha]_D^{15}$ = —4,5° bis —6,8°. Es enthält kleine Mengen der niederen Fettsäuren, hauptsächlich Buttersäure, und weniger als 0,5% Salicylsäuremethylester. Das Öl besteht zu wenigstens 60% aus Ascaridol mit etwa 5% des entsprechenden Glykols und 30—40% verschiedener Kohlenwasserstoffe, darunter schätzungsweise 15% Cymol, 5% α-Terpinen und 10% eines noch unbekannten linksdrehenden Terpens. Sylvestren, Limonen, Phellandren, Safrol und Kampfer fanden die Verfasser im Wurmsamenöl nicht. Schimmel & Co[2]) geben für ein gelbgefärbtes Wurmsamenöl folgende Kennzahlen an: d^{15} = 0,9768, α_D = —4°29', $n_D^{20°}$ = 1,47850 und die Säurezahl 0.

Nach den Befunden von E. Kaffl-Lenz und A. Hofmann[9]) zeigten verschiedene Chenopodiumöle guter Beschaffenheit aus gleichen Gegenden gute Übereinstimmung im spez. Gewicht und im optischen Drehungsvermögen, sodaß diese Eigenschaften nach Ansicht der Autoren als Maß für den Ascaridolgehalt dienen können. Bei Ölen aus verschiedenen Gegenden war das optische Drehungsvermögen trotz gleichen Ascaridolgehalts ganz bedeutend verschieden. Aus diesem Grund empfehlen die Autoren zur Ermittlung des Ascaridols im Wurmsamenöl und zur Bestimmung des Ascaridolgehalts nur die Dichte und das optische Brechungsvermögen.

Wirkungsweise des Chenopodiumöles.

Über die Wirkung des Wurmsamenöls berichten J. F. Caino und K. S. Maskhar[8]) folgendes: Tetrachlorkohlenstoff, Thymol, β-Naphtol und Ascaridol sind sehr gute Mittel gegen Hakenwürmer; die genannten Stoffe sind aber in ihrer Wirkung verschieden. Hieraus folgern die Verfasser, daß die Wirkung dieser Stoffe eine rein spezifische ist und in keinem Zusammenhang mit der sehr verschiedenen chemischen Natur dieser Mittel steht. Obwohl nach A. Rodjestwensky[5]) die amerikanischen Wurmsamenöle links, die holländischen dagegen rechts drehen, sind beide von derselben Wirksamkeit, und ebenso wirksam ist nach Ansicht des genannten Autors das indische Öl. Als Ersatz für Wurmsamenöl empfiehlt er Tetrachlorkohlenstoff oder eine Mischung beider Stoffe.

Nach einem Bericht von R. Bliss[10]) ist die pharmakodynamische Wirkung von Chenopodiumöl aus den in den mittleren, westlichen Staaten Nordamerikas kultivierten Pflanzen größer als die des Marylandöles.

W. S. Smillie und S. B. Pessoa[11]) fanden in Handels-

sorten des Wurmsamenöles oft Ascaridolglykol und Ascaridolglykolanhydrid, die aber beide wirkungslos sind, sodaß die Wirksamkeit der im Handel befindlichen Öle verschieden ist. Auch die niederen Fraktionen des Öles, die Methylsalicylat und verschiedene Terpene enthalten, sind wirkungslos.

Bestimmungsmethoden des Chenopodiumöles.

H. Thoms und F. Unger[12]) fanden, daß man bei der Wertbestimmung des Wurmsamenöles eindeutige Werte erhält, wenn man das im Öl enthaltene Ascaridol durch fraktionierte Vakuumdestillation abtrennt. Doch erfordert das Verfahren zur Verminderung der Fehlerquelle größere Ölmengen, und es leidet daran, daß bei 130° manchmal explosionsartige Zersetzungen erfolgen. Nach K. Bodendorf[13]) liefert die Bestimmung des Ascaridolgehalts durch fraktionierte Destillation im Vakuum nur annähernd genaue Werte, da ein Teil — etwa 5% — des Ascaridols in dem Vorlauf übergeht.

E. K. Nelson[14]) schüttelt zur Ermittlung des Ascaridols 10 ccm Öl im Kassiakölbchen mit Essigsäure von 60 v. H. und betrachtet das in Essigsäure gelöste Öl als Ascaridol. Die mit diesem Verfahren erhaltenen Werte für Ascaridol sind nach E. K. Nelson etwas niedriger als die bei der fraktionierten Vakuumdestillation erhaltenen. Dagegen erhielten Tatsuo Kariyone und Yushiro Kimura[15]) nach dem Nelson'schen Verfahren gut übereinstimmende Werte, wenn sie statt 60%iger Essigsäure 70%ige anwendeten. Nach H. Thoms und F. Unger[12]) trifft die Annahme von E.K. Nelson, daß sich in 60%iger Essigsäure nur Ascaridol, nicht aber die anderen Bestandteile des Wurmsamenöles lösen, nur bedingt zu.

Auch K. Bodendorf[13]) ist der Meinung, daß die von der USA - Pharmakopoe aufgenommene Ascaridolbestimmung nach E. K. Nelson (also Herauslösen mit 60%iger Essigsäure) keine zuverlässigen Resultate gibt, da das dem Ascaridol nahestehende Cineol gleichfalls in 60%iger Essigsäure löslich ist.

H. Thoms und F. Unger[12]) versuchten den Gehalt des Wurmsamenöles an Ascaridol in ähnlicher Weise wie den Gehalt des Cineols im Oleum Eukalypti zu ermitteln, d. h. durch Überführen des Ascaridols in Molekülverbindungen, hatten dabei aber keinen Erfolg. Zwar löst eine 50%ige Resorcinlösung Ascaridol, während Cymol und die anderen Bestandteile des Öles allein durch diese Lösung praktisch nicht aufgenommen werden, aber bei Gegenwart von Ascaridol werden anscheinend auch Cymol und die sonstigen Bestandteile des Chenopodiumöles von der wässrigen Resorcinlösung gelöst. Das gleiche Verhalten zeigen Ascaridol und die anderen Bestandteile gegenüber 80%iger Chloralhydratlösung.

Bessere Resultate erhielten Thoms und Unger bei Abscheidung des Ascaridols als ferrocyanwasserstoffsaures Salz, obwohl wahrscheinlich auch das — allerdings in sehr kleinen Mengen — im Öl enthaltene Safrol ein Anlagerungsprodukt mit Ferrocyanwasserstoffsäure gibt. Der Anwendung dieser Methode in der Apotheke steht aber die leichte Zersetzlichkeit der Ferrocyanwasserstoffsäure entgegen.

Wie H. Thoms und F. Unger[12]) fanden, wird Ascaridol von katalytisch erregtem Wasserstoff zum Glykol-p-Menthandiol-1,4 reduziert. Die Menge des aufgenommenen Wasserstoffs ist mithin ein Maß für den Ascaridolgehalt des untersuchten Chenopodiumöles. Doch kommt die katalytische Hydrierung für Apothekenlaboratorien nicht in Frage. Bei dem Versuch das Ascaridol statt durch katalytische Hydrierung durch Reduktion mit Zinnchlorür und Eisessig in Glykol-p-Menthandiol-1,4 überzuführen, beobachteten Thoms und Unger auch ohne äußere Wärmezufuhr erfolgende Explosion des Ascaridols.

Acetylierung von Wurmsamenöl.

Schimmel & Co.[2]) berichten über das Verhalten des Chenopodiumöles gegen Reduktionsmittel folgendes: Das acetylierte Öl war im Gegensatz zu dem nicht acetylierten Öl schwerer als Wasser und roch ausgesprochen nach Krauseminze; bei der Acetylierung waren also Veränderungen des Öles eingetreten. Die Verseifungszahl betrug vor der Acetylierung 8,4, nach der Acetylierung 280,1. Bei Einwirkung von Zinkstaub in essigsaurer Lösung entstand Cymol und wahrscheinlich auch Carvenon. Das unter der Einwirkung von Essigsäureanhydrid aus Ascaridol entstandene Umlagerungsprodukt spaltete bei längerem Kochen Wasser ab und lieferte mit Eisessig und Zinkstaub kein Cymol.

Nach E. K. Nelson[24]) reagiert Ascaridol in Pyridinlösung weder bei Wasserbadtemperatur noch beim Kp. des Pyridins mit Essigsäureanhydrid. Dagegen wird beim Kochen mit Essigsäureanhydrid unter Zersetzung des Ascaridols etwas Ester gebildet.

H. Thoms und F. Unger[12]) hatten festgestellt, daß Essigsäureanhydrid mit Wurmsamenöl reagiert, doch zeigte diese Reaktion keinen eindeutigen Verlauf. Deshalb versuchten H. Thoms und W. Dobke[16]) die aus Essigsäureanhydrid und Chenopodiumöl entstehende Verbindung zu isolieren, doch verliefen ihre Versuche ergebnislos. Sie stellten fernerhin fest, daß die im Laufe der Untersuchungen durchgeführten typischen Äthylenoxydreaktionen des Ascaridols für eine quantitative Bestimmung des Ascaridols im Wurmsamenöl kaum herangezogen werden können, da neben der Aufspaltung der Äthylenoxydbindung weitere Reaktionen wie die Aufspaltung der 1,4-Sauerstoffbrücke und sekun-

däre Wasserabspaltungen vor sich gehen, sodaß mit eindeutigen Ergebnissen nicht zu rechnen ist.

Eine Oxydation von arseniger Säure zu Arsensäure durch Wurmsamenöl konnte von E. Kaffl-Lenz und A. Hofmann[9]) weder in saurer noch in neutraler Lösung nachgewiesen werden, wohl aber wurde Ferrosulfat von dem Öl sehr leicht oxydiert. Doch zeigt Terpentinöl gegen Ferrosulfat dasselbe Verhalten. Ersatz des Ferrosulfats durch Leukomalachitgrün hat nach den Beobachtungen der genannten Autoren keine praktische Bedeutung.

H. Thoms und F. Unger[12]) benutzten die auf der Zersetzung des Ascaridols beruhende Dunkelfärbung des Wurmsamenöls beim Erhitzen zur kolorimetrischen Bestimmung des Ascaridolgehalts. Als Vergleichslösungen dienten unter denselben Bedingungen erhitzte Mischungen von Ascaridol mit p-Cymol, die nach dem Erhitzen folgende Färbungen zeigten: 20—50% Ascaridol = höchstens zitronengelb, 60—70% = tiefdunkelgelb-bräunlichgelb, 75—90% = rötlichbraun; Gemische mit 40—50% Ascaridol gerieten beim Erhitzen in stürmisches Sieden. Obgleich sich diese Wertbestimmung als ungenau erwies, wurde sie in ähnlicher Form vom DAB-6 übernommen. DAB-6 verfährt folgendermaßen: „Erhitzt man in einem Probierrohr 1 ccm Wurmsamenöl über freier Flamme etwa eine Minute lang zum Sieden, so färbt sich bei einem Ascaridolgehalt des Öles von annähernd 60% die Flüssigkeit unter stürmischem Aufsieden tiefdunkelgelb."

Wurmsamenöl färbt sich unter dem Einfluß von konzentrierter Salzsäure braun. E. Kaffl-Lenz und A. Hofmann[9]) versuchten diese Reaktion zur kolorimetrischen Gehaltsbestimmung des Wurmsamenöles zu verwenden. Sie fanden, daß die Intensität der durch mehrstündige Einwirkung von konzentrierter Salzsäure auf 1%ige alkoholische Wurmsamenöllösungen entstehenden Braunfärbung dem Ascaridolgehalt proportional ist. Nach ihren Angaben kann nach dieser Methode der Ascaridolgehalt mit einer Genauigkeit von einigen Prozenten bestimmt werden, wenn man die Färbungen von Ascaridollösungen oder Ölen von bekanntem Ascaridolgehalt mit den Färbungen der zu untersuchenden Öle vergleicht.

A. Langer[17]) erhielt beim Erhitzen von Wurmsamenöl mit Phenolphthalein eine rotgelbe Färbung. Das Reaktionsprodukt ist nach dem Erkalten ein rotgelbes aus drei Molekeln Ascaridol und einem Molekel Phenolphthalein entstandenes Harz. An Stelle von Phenolphthalein konnten auch Dimethylaminobenzaldehyd oder Diphenylamin verwendet werden. Nach Schimmel & Co.[18]) soll die bei der Langer'schen Reaktion entstehende rote Verbindung ein Zersetzungs- oder Umlagerungsprodukt des Ascaridols sein.

Titrimetrische Gehaltsbestimmungen des Wurmsamenöles.

Die von H. Paget[19]) empfohlene titrimetrische Bestimmung des Ascaridols mit Hilfe von Titan-3-chlorid unter Verwendung eines empirischen Faktors soll nach eigenen Angaben dieses Autors zwar von Verfälschungen nicht beeinflußt werden, aber auch nicht sehr genaue Ergebnisse liefern. Obendrein kommt sie wegen ihrer Umständlichkeit (Arbeiten unter Ausschluß von Luft) für die Apotheke nicht in Frage. Zur Bestimmung des Ascaridols wurde das Wurmsamenöl mit einem Überschuß an Titan-3-chlorid versetzt und das Ascaridol nach folgender Gleichung reduziert:

$$C_{10}H_{16}O_2 + {}^4H = C_{10}H_{20}O_2$$

Das unverbrauchte Titan-3-chlorid wurde mit Eisenalaun unter Zusatz von Kaliumrhodanid zurücktitriert. Nach den Beobachtungen von K. Bodendorf[13]) sind die mit dem Paget'schen Verfahren erhaltenen Werte infolge von Nebenreaktionen unsicher. Auch E. Kaffl-Lenz und A. Hofmann[9]) haben das Verfahren von H. Paget nachgeprüft. Sie fanden einen zu geringen Verbrauch an Titan-3-chlorid, da Ascaridol schon von Salzsäure allein verändert wird.

H. Thoms[20]) teilte als erster mit, daß bei der jodo- oder bromometrischen Bestimmung des Ascaridols im Wurmsamenöl keine brauchbaren Werte erhalten würden. E. Kaffl-Lenz und A. Hofmann stellten bei der jodometrischen Bestimmung des Ascaridols Nebenreaktionen zwischen Ascaridol und abgeschiedenem Jod fest. Dagegen soll nach Angaben von Cocking und Hymas[21]) die auf der Oxydation von Jodwasserstoff durch Ascaridol beruhende jodometrische Bestimmung des Ascaridolgehalts von Wurmsamenöl unter bestimmten, genau einzuhaltenden Bedingungen gute Ergebnisse liefern.

K. Bodendorf[13]) hat die Reaktion zwischen Ascaridol und Jodwasserstoff eingehend untersucht. Er fand, daß zwar reines Ascaridol das bei der eben genannten Reaktion entstehende Jod nicht zu binden vermag, daß aber Jod sich nicht nur an die niedrig siedenden Anteile des Wurmsamenöles addiert, sondern auch in unkontrollierbarer Weise mit den unter Einfluß von Jodwasserstoff entstehenden Ascaridol-Umwandlungsprodukten reagiert. Aus diesem Grunde hält es der Verfasser für aussichtslos, den Ascaridolgehalt des Wurmsamenöls in alkoholischer Lösung oder in Eisessig jodometrisch zu ermitteln. Auch die jodometrische Methode von Cocking und Hymas[21]) — Behandeln des Wurmsamenöles in Eisessiglösung mit Kaliumjodid und Salzsäure unter Benutzung eines empirischen Faktors — gibt nach K. Bodendorf keine zuverlässigen Werte.

Im Gegensatz zu K. Bodendorf hält Hubers von Assenraad[22]) die jodometrische Ascaridolbestimmung von

Cocking und Hymas für einigermaßen brauchbar, wenn neben der eigentlichen Bestimmung ein Blindversuch mit Kaliumjodid, Eisessig, Salzsäure und 20 ccm Wasser — letzteres als Ersatz für die untersuchte Öllösung — angestellt wird.

Auch die britische Pharmakopoe[23]) vom Jahre 1932 benutzt eine jodometrische Methode, welche derjenigen von Cocking und Hymas ähnlich ist, zur Wertbestimmung des Wurmsamenöls und verfährt folgendermaßen:

„Etwa 2,5 g Öl werden genau gewogen und in 90%iger Essigsäure zu einem Volumen von 50 ccm gelöst. Diese Lösung wird in eine Bürette gefüllt. Andererseits bringt man in eine mit Stöpsel versehene Röhre von etwa 60 ccm Fassungsvermögen 3 ccm einer 83%igen Kaliumjodidlösung (Gewicht in Vol.), 5 ccm 32%ige Salzsäure und 10 ccm Eisessig. Nachdem der Inhalt der Röhre in einer Kältemischung auf —3° abgekühlt ist, fügt man 5 ccm der Öl-Essigsäurelösung hinzu und mischt schnell um. Nach 5 Minuten langem Stehen in der Kälte wird das freigemachte Jod mit 0,1-n-Thiosulfatlösung bestimmt. Zu gleicher Zeit wird ein Blindversuch ausgeführt, bei dem aber vor der Titration 20 ccm Wasser hinzugefügt werden. (1 ccm 0,1-n-Thiosulfatlösung entspricht 0,0065 g Ascaridol.)

Bereits in seiner früher angeführten Arbeit hat K. Bodendorf[13]) versucht, den Ascaridolgehalt des Wurmsamenöls mit einer der der britischen Pharmakopoe ähnlichen Methode zu bestimmen. Auch er kühlte die Mischung von Salzsäure, Kaliumjodid und Eisessig in Eiskochsalz auf 0° bis —3° ab und fügte dann 5 ccm einer Lösung des Öles in 90%iger Essigsäure hinzu, ließ aber nach kräftigem Umschütteln das Reaktionsgemisch fünf Minuten lang nicht in der Kälte sondern bei Zimmertemperatur stehen und titrierte dann das abgeschiedene Jod. Er erhielt bei Anwendung von reinem Ascaridol mit dieser Methode gut übereinstimmende Werte. So fand er für 0,2688 g Ascaridol bei drei verschiedenen Versuchen einen Verbrauch von 40,5, 40,3 und 40,4 ccm n/10-Thiosulfat, woraus sich unter Benutzung eines empirischen Faktors 0,2693, 0,2680 und 0,2686 g Ascaridol berechneten. Dagegen erhielt er mit Mischungen von Ascaridol und Terpentinöl oder den niedrig siedenden Anteilen des Chenopodiumöles merkliche — wenn auch nicht sehr große — Unterwerte. So fand er in einer 53% Ascaridol enthaltenden Mischung mit Terpentinöl nur 51% Ascaridol, in einer Mischung von 57% Ascaridol mit 43% niedrig siedenden Anteilen des Wurmsamenöls nur 53,9% Ascaridol. Diese Unterwerte sind nach Ansicht von K. Bodendorf auf die oben schon erwähnten Nebenreaktionen des Jods zurückzuführen.

Nachprüfung der jodometrischen Methode zur Ermittlung des Ascaridols im Wurmsamenöl.

Ich hielt mich bei meinen Versuchen — von einigen im Versuchsteil näher beschriebenen Abweichungen abgesehen — an die in der „Süddeutschen Apothekerzeitung" mitgeteilte Arbeitsvorschrift der britischen Pharmakopoe[23]). Da sich das Thermometer in der durch eine Kältemischung abgekühlten Röhre, welche die Mischung aus Kaliumjodid, Salzsäure und Eisessig enthielt, zunächst mit ausgeschiedenem Kaliumjodid und nach Zugabe der Öl-Essigsäurelösung mit Jod bedeckte, war die Temperaturablesung erschwert und ungenau. Deshalb wandte ich zunächst einen 250 ccm fassenden Jodzahlkolben an, der nach Zugabe der Öl-Essigsäure gemäß obiger Vorschrift noch fünf Minuten in dem Eis-Kochsalz-Gemisch verblieb, worauf ich das ausgeschiedene Jod mit n/10-Natriumthiosulfatlösung titrierte. Wie die folgenden Zahlen zeigen, schwankten die erhaltenen Werte erheblich, woran Ausschluß von Tageslicht oder Zusatz von Ammoniummolybdat nichts änderten:

66,9 63,6 63,4 64,2 65,9 66,5 67,4 67,6 und 65,0%.

Besser übereinstimmende Ergebnisse erhielt ich, als ich die Eis-Kochsalzmischung durch Eis ersetzte:

65,4 65,1 64,1 und 65,4%.

Nach zweitägigem Stehen lieferte dieselbe Öl-Essigsäurelösung Werte, die um einige Prozent niedriger lagen nämlich 63,8% und 64,9%. Diese Unterwerte sind wohl auf eine Veränderung des Wurmsamenöles durch Essigsäure zurückzuführen; es empfiehlt sich also, die Öl-Essigsäurelösung sofort nach ihrer Bereitung zu titrieren.

Terpentinöl, das sich häufig als Verfälschung im Wurmsamenöl findet, ergab folgende Titrationswerte, die ich lediglich zum Vergleich auf Ascaridol, das ja im Terpentinöl gar nicht enthalten ist, umrechnete:

1.) 11,2—15,9% und 2.) 12,6—17%.

Der Umschlag war sehr schlecht zu erkennen.

Bei der Titration des Wurmsamenöls stimmten die Werte noch besser überein, als ich folgendermaßen verfuhr: In einem kleinen etwa 100 ccm fassenden Jodzahlkolben kühlte ich ein Gemisch von Kaliumjodidlösung, Salzsäure und Eisessig im Kochsalz-Eis-Gemisch auf —3° ab, fügte aus einer Feinbürette schnell 5 ccm Öl-Essigsäurelösung hinzu, verschloß den Kolben, schwenkte kräftig um und stellte ihn in Eis. Nach genau 5 Minuten (nach 10

Minuten wurden bereits abweichende Werte erhalten) titrierte ich mit n/10-Natriumthiosulfatlösung und erhielt folgende Werte:
73,9 73,8 und 73,8%.

Versuche zur Wertbestimmung des Wurmsamenöls mit Kaliumpermanganat.

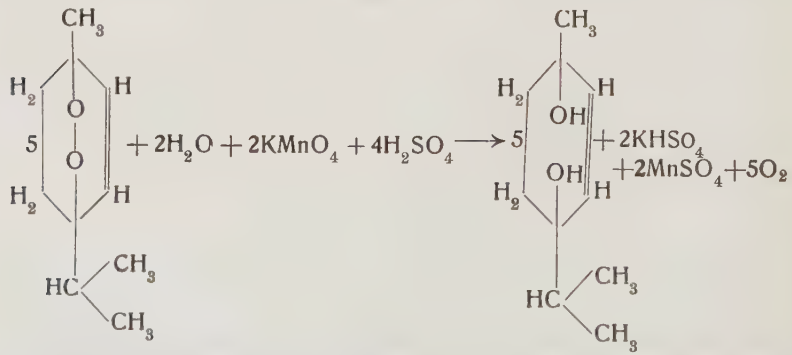
Über das Verhalten von Ascaridol gegen Kaliumpermanganat liegen in der Literatur nur zwei Angaben vor. Nach den Mitteilungen von Schimmel & Co.[2]) liefert Ascaridol bei der Oxydation mit 1%iger Kaliumpermanganatlösung ein Säuregemisch, das neben Ameisen- und Essigsäure vorwiegend Isobuttersäure und eine höher siedende, flüssige Säure $C_{10}H_{16}O_4$ von unbekannter chemischer Natur enthält. Das Umlagerungsprodukt des Ascaridols liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat und ebenso bei der Oxydation mit Brom und Natronlauge sowie mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure Verbindungen, deren chemische Natur nicht festgestellt wurde.

E. K. Nelson[24]) fand bei der Oxydation des Ascaridolglykols als Hauptprodukt eine zweibasische von ihm Ascaridinsäure genannte Verbindung der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O_5$.

Kaliumpermanganat setzt sich mit Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Schwefelsäure nach der Gleichung:

$$5H_2O_2 + 2KMnO_4 + 4H_2SO_4 = 2KHSO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O + 5O_2$$

um. Die Menge an verbrauchtem Kaliumpermanganat ist mithin ein Maß für das angewandte Wasserstoffperoxyd. Das Ascaridol kann als Wasserstoffperoxydabkömmling angesehen werden, und man könnte annehmen, daß sich dasselbe gegen Kaliumpermanganat und Schwefelsäure ähnlich wie Wasserstoffperoxyd verhalten würde:



Höchstwahrscheinlich tritt auch eine dieser Gleichung entsprechende Umsetzung ein, doch spielen sich nach und neben dieser auch noch andere Kaliumpermanganat verbrauchende

Reaktionen ab. Welcher Art diese sind, läßt sich im einzelnen nicht sagen. Bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Ascaridol kann, wie aus den oben angeführten Befunden von Schimmel & Co. und E. K. Nelson zu entnehmen ist, zum Beispiel Ascaridinsäure, Isobuttersäure und Essigsäure entstehen. Mit einem glatten der obigen Gleichung entsprechenden Verlauf der Wechselwirkung zwischen Ascaridol und Permanganat ist nicht zu rechnen. Immerhin war zunächst die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, daß die durch die angeführte Gleichung wiedergegebene Reaktion schneller verlaufen würde als die Neben- und Folgereaktionen, daß also die Möglichkeit bestünde, unter gewissen Bedingungen aus dem Kaliumpermanganatverbrauch Rückschlüsse auf die Menge des in Reaktion getretenen Ascaridols zu ziehen.

I.

Bei der unmittelbaren Titration von Wurmsamenöl in essigsaurer Lösung unter Zusatz von Schwefelsäure mit n/1-Kaliumpermanganatlösung verlief der Permanganatverbrauch in der Kälte zunächst sehr schnell, verlangsamte sich aber bald beträchtlich. Doch war ein Endpunkt der Titration nicht zu erkennen. Die Ausführung der Titration bei + 62° änderte das Ergebnis nicht nennenswert und verlief folgendermaßen:

Angewandt wurden 5 ccm einer Lösung von 5 g Wurmsamenöl in 100 ccm 90%iger Essigsäure, 40 ccm 32%iger Schwefelsäure und 20 ccm Eisessig. t = + 62°. Es wurden verbraucht:

innerhalb der ersten 10 Minuten 20 ccm n/1-Permanganat
„ von weiteren 10 „ 3 „ „ „
„ „ „ 50 „ 3 „ „ „

Nach weiterem Zusatz von 3 ccm n/1-Kaliumpermanganatlösung wurde über Nacht stehen gelassen; am anderen Morgen war das Permanganat verbraucht.

II.

Bei den nächsten Versuchen verfuhr ich folgendermaßen:

A. Je 5 ccm der 5%igen Öllösung in 90%igem Eisessig wurden mit 20 ccm Eisessig, 40 ccm 32%iger Schwefelsäure und 19,4 ccm n/1-Permanganatlösung versetzt und bei 20° eine bestimmte Zeit stehen gelassen, und das unverbrauchte Permanganat mit n/10-Oxalsäurelösung zurücktitriert:

1) Wartezeit: 1 Stunde, verbraucht 18,8 ccm n/1-$KMnO_4$
2) „ 1½ „ „ 19,1 „ „
3) „ 2 „ „ 19,2 „ „

B. Versuche wie bei A., aber statt mit 19,4 ccm n/1-Permanganat mit 20,9 ccm. $t = 18{,}5^0$:

1) Wartezeit: 1 Stunde, verbraucht 18,8 ccm n/1-$KMnO_4$
2) „ 2 „ „ 19,6 „ „
3) „ 3 „ „ 20,4 „ „

C. Um festzustellen, ob die bei den Versuchen A. und B. erhaltenen Ergebnisse reproduzierbar sind, wurden folgende Versuche angestellt. Verwendet wurden Lösungen wie unter B. bei $t = 22^0$ und je zwei Stunden Wartezeit:

1) Wartezeit: 2 Stunden, verbraucht 20,6 ccm n/1-$KMnO_4$
2) „ 2 „ „ 20,3 „ „
3) „ 2 „ „ 20,6 „ „

Die Versuche zeigen, daß diese Ausführung der Titration trotz gleicher Versuchsbedingungen keine besonders gut übereinstimmenden Ergebnisse liefert.

D. Diese Versuche wurden bei 0^0 ausgeführt. Angewandt wurden Lösungen wie unter B. Um den Einfluß des Lichtes auszuschalten wurden die Gefäße im Dunkeln aufbewahrt:

1) Wartezeit: 2 Stunden, verbraucht 18,2 ccm n/1-$KMnO_4$
2) „ 2 „ „ 18,1 „ „
3) „ 2 „ „ 18,3 „ „

Dieselbe Öllösung lieferte einen Tag später unter denselben Bedingungen folgende Werte:

1) Wartezeit: 2 Stunden, verbraucht 17,8 ccm n/1-$KMnO_4$
2) „ 2 „ „ 17,9 „ „
3) „ 2 „ „ 17,9 „ „

E. a) Bei der folgenden Versuchsreihe wurde die Lösung von 20 ccm Eisessig und 40 ccm ca 32%iger Schwefelsäure 20 Minuten lang im Eis vorgekühlt und dann mit 5 ccm 5%iger Wurmsamenöllösung (in 90%iger Essigsäure) aus der Feinbürette versetzt. Nach Zugabe von 20,9 ccm n/1-Kaliumpermanganatlösung wurde die Mischung im Dunkeln zwei Stunden lang im Eis aufbewahrt, und dann das unverbrauchte Permanganat mit n/10-Oxalsäure bestimmt. Die Titration mit Oxalsäure erforderte 10 Minuten. Erhalten wurden folgende Ergebnisse:

1) Wartezeit: 2 Stunden, verbraucht 17,3 ccm n/1-$KMnO_4$
2) „ 2 „ „ 17,3 „ „
3) „ 2 „ „ 17,3 „ „
4) „ 2 „ „ 17,4 „ „

b) Im Licht wurden etwa dieselben Ergebnisse erhalten:

1) Wartezeit: 2 Stunden, verbraucht 17,6 ccm n/1-$KMnO_4$
2) „ 2 „ „ 17,6 „ „

und mit derselben Lösung am nächsten Tage:

1) Wartezeit: 2 Stunden, verbraucht 17,2 ccm n/1-$KMnO_4$
2) „ 2 „ „ 17,2 „ „

F. Um festzustellen, ob innerhalb von zwei Stunden die Wechselwirkung zwischen Wurmsamenöl und Kaliumpermanganat beendet war, wurden die folgenden Versuche ausgeführt. Sie zeigen, daß nach Ablauf von zwei Stunden eine besonders große Menge von Kaliumpermanganat nicht mehr verbraucht wurde:

1) Wartezeit: 3 Stunden, verbraucht 17,6 ccm n/1-$KMnO_4$
2) „ 4 „ „ 18,1 „ „
3) „ 6 „ „ 18,4 „ „
4) „ 7 „ „ 18,8 „ „

G. Die beiden folgenden Versuche zeigen, daß übereinstimmende Werte für den Kaliumpermanganatverbrauch nur dann erhalten werden, wenn die Wurmsamenöllösung frisch bereitet ist. Anderenfalls treten im Laufe der Zeit Veränderungen in der Zusammensetzung des Wurmsamenöles ein, wodurch der Permanganatverbrauch herabgesetzt wird:

1) Wartezeit: 2 Stunden, verbraucht 17,7 ccm n/1-$KMnO_4$
2) „ 2 „ „ 17,7 „ „
3) „ 2 „ „ 17,6 „ „

Nach drei Tagen lieferte dieselbe Öllösung unter denselben Bedingungen folgende Werte:

1) Wartezeit: 2 Stunden, verbraucht 17,4 ccm n/1-$KMnO_4$
2) „ 2 „ „ 17,4 „ „
3) „ 2 „ „ 17,3 „ „

H. Um die Wechselwirkung zwischen Kaliumpermanganat und Terpentinöl kennen zu lernen, wurde dieses — abgesehen von der Menge des zugesetzten Kaliumpermanganats, die hier nur die Hälfte betrug — in derselben Weise wie Wurmsamenöl untersucht. Der Verbrauch an Kaliumpermanganat war nach zwei Stunden erheblich geringer als bei derselben Menge Wurmsamenöl unter denselben Bedingungen:

1) Wartezeit: 2 Stunden, verbraucht 6,9 ccm n/1-$KMnO_4$

III.

Titration mit Eisen-2-sulfat.

Um festzustellen, ob der innerhalb von zwei Stunden vor sich gehende Verbrauch an Kaliumpermanganat stufenweise erfolgt, wurde die Menge des unverbrauchten Kaliumpermanganats in kürzeren Zeiträumen als bisher zurücktitriert. Da aber die Umsetzung zwischen Kaliumpermanganat und Oxalsäure verhältnismäßig langsam verläuft, wurde das Kaliumpermanganat mit einer schwefelsauren Lösung von Mohr'schem Salz in Gegenwart von Phosphorsäure zurücktitriert, wobei die Reduktion des Permanganats sofort erfolgte. Es wurde unter denselben Versuchsbedingungen wie unter II gearbeitet, doch wurde die Öl-Permanganat-Mischung vor Zusatz der Mohr'schen Salzlösung mit ca 1 ccm Phosphorsäure versetzt. Die erhaltenen Ergebnisse entsprachen den mit Oxalsäure gewonnenen, wie die Versuche unter A zeigen:

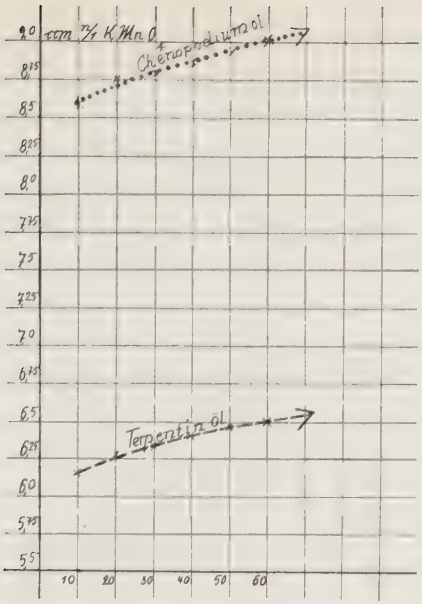
A. 1) Wartezeit: 1½ Stunden, verbraucht 6,4 ccm n/2-$FeSO_4$
2) „ 1½ „ „ 6,4 „ „

B. a) Bei diesen Versuchen wurden statt 5 ccm nur 2,5 ccm Wurmsamenöllösung und dementsprechend auch nur 10,62 ccm n/1-Kaliumpermanganat benutzt, sonst blieben die Versuchsbedingungen dieselben. Wartezeit und Titrationsergebnisse gehen aus den folgenden Zahlen hervor:

Wartezeit in Minuten		verbrauchte Menge n/1-$KMnO_4$
1)	10 „	8,62 ccm
2)	20 „	8,74 „
3)	30 „	8,80 „
4)	40 „	8,87 „
5)	50 „	8,95 „
6)	60 „	8,99 „

Zum Vergleich wurden folgende Versuche mit Terpentinöl unter denselben Bedingungen ausgeführt:

Wartezeit in Minuten		verbrauchte Menge n/1-$KMnO_4$
1)	10 „	6,14 ccm
2)	20 „	6,27 „
3)	30 „	6,36 „
4)	40 „	6,40 „
5)	50 „	6,48 „
6)	60 „	6,50 „



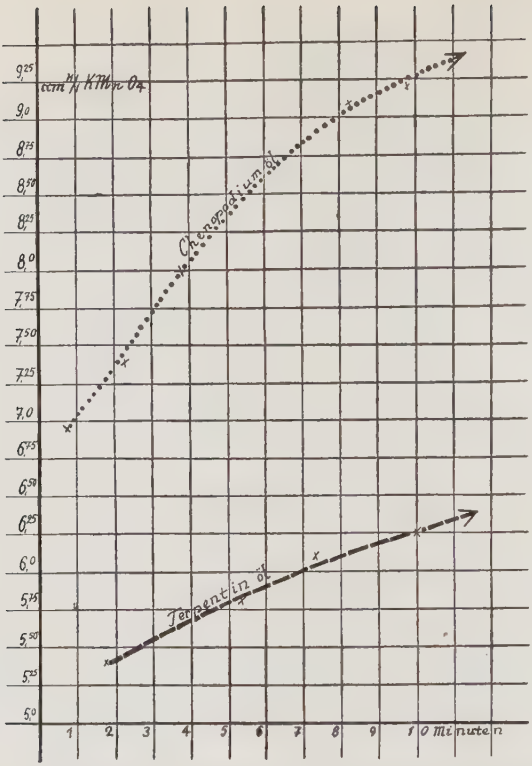
B. b) Die Titrationsergebnisse zwischen einer Minute und zehn Minuten waren wie folgt: Wurmsamenöl:

Wartezeit in Minuten		**verbrauchte Menge n/1-$KMnO_4$**
1)	3/4 „	6,96 ccm
2)	2 1/4 „	7,37 „
3)	3 3/4 „	7,99 „
4)	8 1/4 „	9,12 „
5)	9 3/4 „	9,19 „

Zum Vergleich wurde wiederum Terpentinöl unter denselben Bedingungen untersucht:

Wartezeit in Minuten		**verbrauchte Menge n/1-$KMnO_4$**
1)	1 3/4 „	5,42 ccm
2)	5 1/3 „	5,83 „
3)	7 1/3 „	6,06 „
4)	10 „	6,24 „

Die durch diese Ergebnisse erhaltenen Kurven sind wiederum nachfolgend durch ein Schaubild wiedergegeben:



B. c) Da bei den folgenden Versuchen das Ausfließen der Permanganatlösung aus der Pipette zu lange dauern würde, wurde die Permanganatlösung in einem Guß zur Öllösung gegeben. Zunächst wurde wiederum das Wurmsamenöl untersucht:

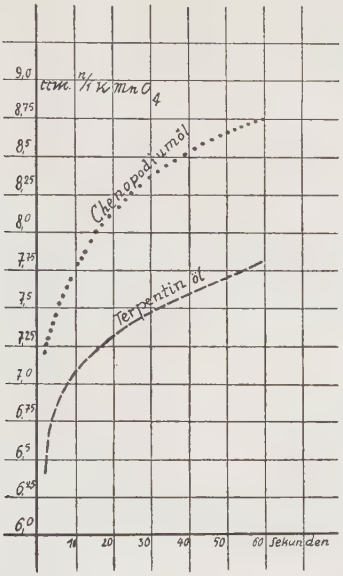
Wartezeit in Sekunden		verbrauchte Menge n/1-$KMnO_4$
1)	60 „	8,75 ccm
2)	45 „	8,59 „
3)	15 „	7,99 „
4)	10 „	7,73 „
5)	4—5 „	7,39 „
6)	3 „	7,21 „

Zum Vergleich wurde wiederum Terpentinöl unter denselben Bedingungen untersucht:

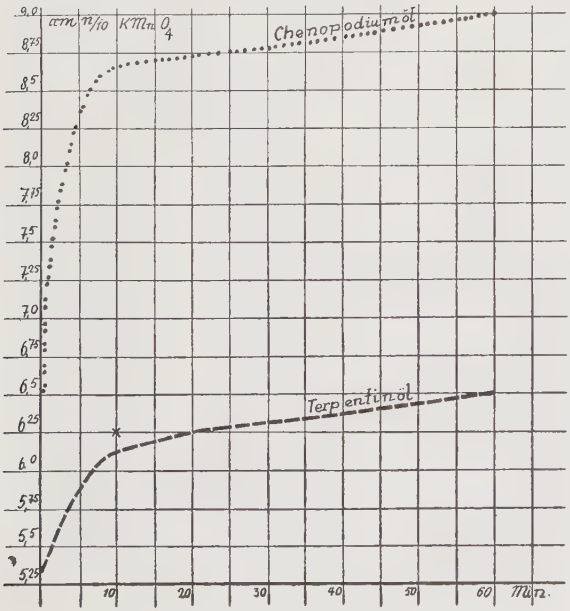
Wartezeit in Sekunden		verbrauchte Menge n/1-$KMnO_4$
1)	60 „	7,81 ccm
2)	45 „	7,60 „
3)	30 „	7,48 „
4)	15 „	7,24 „
5)	10 „	7,08 „

6) 5 „ 6,90 „
7) 3 „ 6,40 „

Im Nachfolgenden sind diese Werte im Schaubild dargestellt:



Die bei den Versuchen B. a) b) c) erhaltenen Werte sind in dem folgenden Schaubild nochmals zusammen dargestellt. Die Kurve zeigt, daß die Geschwindigkeit, mit der die Zugabe des Permanganats erfolgt, von Einfluß auf die Ergebnisse ist. Der Verbrauch an Permanganat blieb beim Terpentinöl immer hinter dem beim Wurmsamenöl zurück:



C. Versuche mit reinem Ascaridol.

Angewandt wurden 5 ccm einer Lösung von 1,5 g Ascaridol in 50 ccm 90%iger Essigsäure, die einer Lösung von Wurmsamenöl mit 60% Ascaridolgehalt entspricht. Sonst waren die Versuchsbedingungen dieselben wie unter B. Die Aufbewahrung während der Wartezeit erfolgte im Licht bei 0°:

1) Wartezeit: 1 Stunde, verbraucht 12,7 ccm n/1-$KMnO_4$
2) „ 1 „ „ 12,9 „ „

Bei anderen Wartezeiten erhielt ich folgende Ergebnisse:

1) Wartezeit: $^1/_2$ Stunde, verbraucht 12,7 ccm n/1-$KMnO_4$
2) „ $^3/_2$ „ „ 13,2 „ „

Nach vierundzwanzigstündigem Aufbewahren zeigte dieselbe Ascaridollösung folgendes Verhalten gegen Permanganat:

1) Wartezeit: 1 Stunde, verbraucht 12,3 ccm n/1-$KMnO_4$
2) „ 1 „ „ 12,3 „ „
3) „ 1 „ „ 12,3 „ „
4) „ 2 „ „ 12,5 „ „

Die Ascaridol-Essigsäurelösung erleidet also beim Aufbewahren eine geringe Veränderung ihres Ascaridolgehalts, worauf auch schon auf Seite 15 hingewiesen wurde. Diese Veränderung scheint auf die jodometrische Bestimmung einen größeren Einfluß zu haben als auf die Titration mit Kaliumpermanganat.

D. Versuche einer praktischen Anwendung dieser Titration: In den folgenden Versuchen wurden die von den Firmen Schimmel & Co. Miltitz und E. Merck, Darmstadt freundlichst als DAB-6-Ware zur Verfügung gestellten Wurmsamenölproben verschiedener Herkunft, sowie das bisher benutzte mit „Z" bezeichnete Öl untersucht. Verwendet wurden wiederum je 5 ccm Wurmsamenöllösung, die unter den bei C. angewandten Bedingungen im Licht titriert wurden:

	verbrauchte n/2-$FeSO_4$					verbrauchte n/1-$KMnO_4$
Z:	7,61	7,63	7,57	7,6	= 7,6	= 17,0 ccm
M:	7,6	7,9	7,75		= 7,75	= 17,0 ccm
L:	8,1	8,1	8,2		= 8,1	= 16,8 ccm
Nr. 194:	8,2	8,24			= 8,2	= 17,2 ccm
Nr. 199:	8,45	8,72	8,9		= 8,7	= 16,5 ccm
1907:	8,0	7,8	7,84		= 7,9	= 17,1 ccm
Nr. 1:	7,88	8,0	8,04		= 8,0	= 17,3 ccm
Nr. 2:	7,77	7,8	7,87		= 7,8	= 17,3 ccm
Nr. 3:	8,88	8,88			= 8,9	= 16,8 ccm
Nr. 4:	8,52	8,5			= 8,5	= 17,0 ccm
Nr. 5:	8,1	8,3			= 8,2	= 17,2 ccm
Nr. 6:	7,89	7,94	7,9		= 7,9	= 17,3 ccm

Nr. 7:	9,05	8,81	8,9	= 8,9	= 16,8 ccm
Nr. 8:	8,02	8,23	7,98	= 8,1	= 17,2 ccm
Nr. 9:	8,12	8,28		= 8,2	= 17,2 ccm
Nr. 10:	8,75	9,04	8,9	= 8,9	= 16,8 ccm

	verbrauchte n/2-$FeSO_4$	verbrauchte n/1-$KMnO_4$
40% Ascaridol in Cymol:	= 14,8	= 14,1 ccm
60% Ascaridol in Cymol:	= 12,3	= 15,3 ccm
Cymol „rein“:	= 17,4	= 12,9 ccm

E. Da die unter D. erhaltenen Werte viel zu eng zusammenliegen, um daraus Schlüsse auf den Ascaridolgehalt ziehen zu können, wurden die folgenden Versuche in größerer Verdünnung durchgeführt. Es wurden statt 5 g nur 0,5 g Wurmsamenöl in 100 ccm 90%iger Essigsäure gelöst und nicht mit n/1- sondern mit n/10-Kaliumpermanganatlösung versetzt und mit n/10-Mohr'scher Salzlösung zurücktitriert. Untersucht wurden die beiden Öle Nr. 2 und Nr. 10, die bei der Titration mit n/1-Kaliumpermanganatlösung die voneinander am stärksten abweichenden Werte geliefert hatten:

Nr. 2 verbrauchte 8,05 ccm n/10-Mohr'scher Salzlösung
Nr. 10 „ 9,6 „ „ „

Für eine Wertbestimmung im Wurmsamenöl liegen auch diese Werte nicht weit genug auseinander.

F. Bei noch größerer Verdünnung wurde der Umschlag unscharf. Auch die Anwendung eines essigsauren Reaktionsgemisches statt eines schwefelsauren ergab keine besseren Werte:

Nr. 2 verbrauchte 7,7 und 7,8 ccm n/10-$FeSO_4$
Nr. 10 „ 9,1 und 9,05 „ „

G. Im folgenden wurden die Titrationskurven von Chenopodiumöl, Ascaridol, Cymol, 60% Ascaridol in Cymol und Terpentinöl miteinander verglichen:
150 ccm Wasser, 50 ccm Eisessig und 10 ccm 1%iger Schwefelsäure wurden 30 Minuten in Eis vorgekühlt und 5 ccm der zu untersuchenden Flüssigkeit (0,25 g auf 50 ccm Eisessig) zugefügt. Nach Zusatz von 21 ccm n/10-Kaliumpermanganatlösung wurde das Gemisch eine bestimmte Zeit in Eis stehen gelassen und nach Zusatz von ca. 1 ccm Phosphorsäure mit n/10-Mohr'scher Salzlösung titriert:

Chenopodiumöl DAB 6:

Wartezeit:	20'	12,5'	5'	3'	2'	45"	30"	15"	0"
n/10-$KMnO_4$:	11,7	11,2	10,4	9,7	9,0	8,7	8,4	8,1	7,8 ccm

Ascaridol:

Wartezeit: 20' 12,5' 5' 2' 1' 30" 20" 0"
n/10-$KMnO_4$: 13,6 12,7 10,8 10,1 9,8 9,0 9,0 9,0 ccm

60%iges Ascaridol in Cymol:

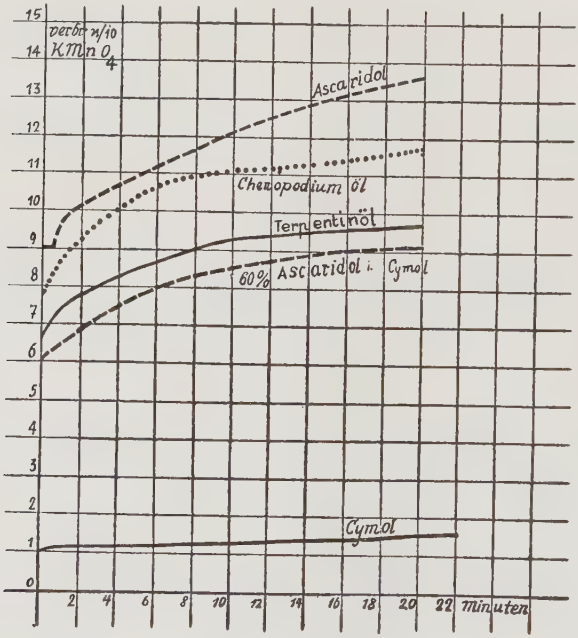
Wartezeit: 20' 10' 5' 1' 30" 0"
n/10-$KMnO_4$: 9,1 8,5 7,7 6,4 6,3 5,9 ccm

Cymol:

Wartezeit: 22' 12,5' 5' 1' 0'
n/10-$KMnO_4$: 1,6 1,4 1,1 1,1 1,0 ccm

Terpentinöl:

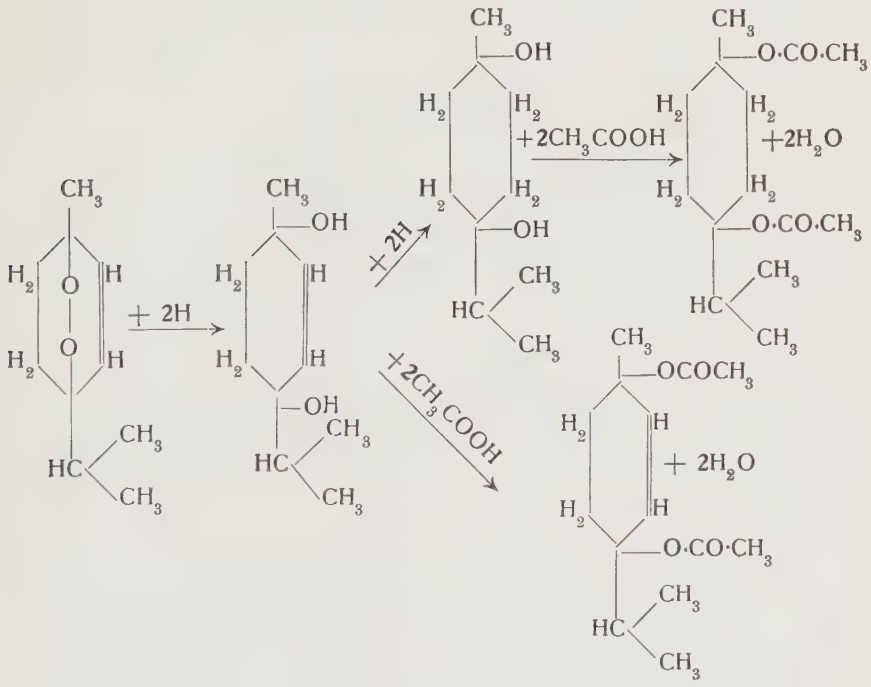
Wartezeit: 20' 5' 1' 0'
n/10-$KMnO_4$: 9,7 8,5 7,5 6,5 ccm



Versuche über die Acetylierung und reduzierende Acetylierung von Wurmsamenöl.

Die bisher veröffentlichten Angaben über die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Ascaridol und Wurmsamenöl wurden be-

reits auf Seite 11 mitgeteilt. Sie führten zu keinem für die Wertbestimmung des Wurmsamenöls geeigneten Verfahren. Trotzdem wurde das Verhalten von Ascaridol und Wurmsamenöl gegen Essigsäureanhydrid allein und gegen Essigsäureanhydrid und Zinkstaub nochmals geprüft. Nach den Befunden von K. Bodendorf[25]) wird Ascaridol durch katalytisch erregten Wasserstoff im Sinne folgender Gleichung zunächst zu dem Glykol und dann — und zwar quantitativ — zu dem 1,4-Terpin reduziert:



Es war also immerhin mit der Möglichkeit zu rechnen, daß sich diese Reduktion mit Zinkstaub in Gegenwart von Essigsäureanhydrid entweder bis zum Glykol oder bis zum 1,4-Terpin unter gleichzeitiger Acetylierung des entstehenden Glykols durchführen lassen würde. Die hierbei entstehenden Verbindungen würden dann in üblicher Weise wie zum Beispiel das Geraniol im Oleum Citronellae durch Verseifen mit Kalilauge bestimmbar sein. Etwa bereits im Wurmsamenöl vorhandene Alkohole oder Glykole — H. Thoms hat gemeinsam mit F. Unger[12]) u. W. Dobke[17]) bereits festgestellt, daß Wurmsamenöl acetylierbare Verbindungen enthält—müßten dann in einer besonderen Probe ermittelt werden.

1) Acetylierung des Wurmsamenöls:

Nach der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat verbrauchte lg des Öles bei dem einen Versuch 11,6 ccm n/2-KOH, bei dem anderen unter denselben Bedingungen 10,2 ccm n/2-KOH. Die bei der Acetylierung entstandenen Öle sahen dunkelbraun aus und hatten einen etwas angenehmeren Geruch als das Wurmsamenöl. Entsprechend den Untersuchungen von H. Thoms mit F. Unger und W. Dobke wurden also auch Esterzahlen erhalten; doch zeigten diese bei Verwendung desselben Öles unter gleichen Versuchsbedingungen keine Übereinstimmung.

2) Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Zinkstaub auf Wurmsamenöl:

Bei diesen Versuchen wurde ein hellgelbes Öl erhalten, das ein dem angewandten Wurmsamenöl sehr ähnliches Aussehen hatte. Auf lg des zur Verseifung verwendeten Öles wurden das eine Mal 3,1 ccm, und das andere Mal nur eine Spur n/2-KOH verbraucht. Die Esterzahl des Wurmsamenöles war mithin durch die reduzierende Acetylierung zurückgegangen.

3) Acetylierung einer Lösung von 2 g Ascaridol in 8 g Cymol:

Es wurde eine Flüssigkeit erhalten, welche dunkler war als die angewandte Lösung, und von der lg 0,9 ccm n/2-KOH zur Verseifung verbrauchte. Mithin hatte also nur ein Teil des Ascaridols Essigsäure in irgendeiner nicht näher anzugebenden Weise angelagert.

Aus den im vorhergehenden mitgeteilten Literaturangaben und den eigenen Versuchen geht hervor, daß wenig Aussicht besteht, eine Wertbestimmung des Wurmsamenöles auf rein chemischer Methode aufzubauen. Aus diesem Grunde wurde das physikalische Verhalten des Ascaridols und des Chenopodiumöles sowie der zur Streckung und Verfälschung des letzteren vorwiegend in Frage kommenden Stoffe — Cymol und Terpentinöl — untersucht.

Optische Brechung von Ascaridol und Wurmsamenöl bei 20°.

Die optische Brechung von Ascaridol und sechzehn Wurmsamenölen wurde mit dem Refraktometer Pulfrich's-Neukonstruktion der Firma Zeiss-Jena mit dem Prisma Id bei 20° für die Linien H_C, H_F und D_{He} gemessen. Das angewandte Ascaridol war von der Firma Dr. Fränkel & Dr. Landau als rein bezogen worden und wurde vor der Messung der fraktionierten Destillation unterworfen. Die gemessene Fraktion ging unter 3 mm Druck bei

74,5—76° über. Sie zeigte die Dichte $d_4^{20°} = 1{,}0063$. Die folgende Tabelle gibt die erhaltenen Resultate wieder:

Ascaridol = $C_{10}H_{16}O_2$ M = 168,13.

Formel	M	t°	$d_4^{20°}$	$n_C^{20°}$	$n_D^{20°}$	$n_F^{20°}$
$C_{10}H_{16}O_2$	168,13	20°	1,0063	1,47145	1,47403	1,48069

M_C		M_D		$M_F - M_C$		EM_{F-C}
ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	
46,572	46,723	46,796	46,942	0,769	0,783	+ 0,014

EM_C	EM_D	$E\Sigma_C$	$E\Sigma_D$	$\Sigma_F - \Sigma_C$
0,151	0,146	0,09	0,09	2%

Bei den Berechnungen der Molekularrefraktionen wurden für den Sauerstoff die Atomrefraktionen für „Äthersauerstoff" eingesetzt; die superoxydartige Bindung des Äthers wurde nicht berücksichtigt. Die so erhaltenen Exaltationen und spezifischen Exaltationen sind auffallend gering.

Die für verschiedene Wurmsamenöle erhaltenen Brechungsexponenten $n_C^{20°}$, $n_D^{20°}$ und $n_F^{20°}$ sind in der folgenden Tabelle zu sammengestellt. Sie liegen durchweg weit über denen des Ascaridols:

Öl	$n_C^{20°}$	$n_D^{20°}$	$n_F^{20°}$
Nr. 1	1,47714	1,48037	1,48838
Nr. 2	1,47541	1,47824	1,48546
Nr. 3	1,47538	1,47824	1,48556
Nr. 4	1,47505	1,47804	1,48566
Nr. 5	1,47461	1,47746	1,48459
Nr. 6	1,47685	1,4799	1,48778
Nr. 7	1,47536	1,47814	1,48555
Nr. 8	1,47528	1,47824	1,48549
Nr. 9	1,47555	1,47863	1,4864
Nr. 10	1,47523	1,47814	1,48547
Z	1,47426	1,47706	1,48435
M	1,47396	1,47677	1,48417
L	1,47366	1,47638	1,48373
194	1,47317	1,47589	1,48312
199	1,47373	1,47657	1,48404
1907	1,47657	1,4794	1,48686
Ascaridol	1,47145	1,47403	1,48069

Optische Drehung des Wurmsamenöls.

Ein von Schimmel & Co.[2]) untersuchtes Ascaridol vom $Kp_{4-5} = 83°$, $d^{15°} = 1{,}0079$ und $n_D^{20°} = 1{,}47431$ zeigte im 1-dm-Rohr eine Linksdrehung von 4° 14', während E. K. Nelson[24]) für ein Ascaridol von $Kp_8 = 96\text{-}97°$, $d_{20}^{20°} = 0{,}9985$, $n_D^{20°} = 1{,}4769$ eine Rechtsdrehung von 0,7° beobachtet. Nelson führt die optische Aktivität des von ihm untersuchten Ascaridols auf einen geringen Kampfergehalt zurück.

Ein von der Firma Dr. Fränkel & Dr. Landau in Berlin-Oberschönweide als rein bezogenes Ascaridol, welches nochmals fraktioniert destilliert worden war und unter 3 mm Druck bei 74,5-76° übergegangen war, zeigte die Dichte $d_4^{20°} = 1{,}0063$, $n_D^{20°} = 1{,}47403$ und im 1-dm-Rohr eine Linksdrehung von 2,31°. Bei Wurmsamenölen verschiedener Herkunft war von vornherein zu erwarten, daß sie ganz verschiedene Drehungen zeigen würden, da sie optisch aktive und inaktive Verbindungen der verschiedensten Art enthalten können. Wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht, zeigen dementsprechend auch die sechzehn von mir untersuchten Öle ganz verschiedene Drehungen — sie liegen zwischen —3,6 bis —7,66° — aber alle sechzehn Öle drehen nach links. Eine Aufstellung von Kennzahlen auf Grund der optischen Aktivität des Wurmsamenöles ist jedoch nicht möglich. Die folgenden Messungen wurden bei t = 18° vorgenommen:

Öl	Drehung	Öl	Drehung	Öl	Drehung
Nr. 1:	—3,91°	Nr. 7:	—6,99°	L:	—5,49°
Nr. 2:	—3,60°	Nr. 8:	—5,15°	194:	—4,25°
Nr. 3:	—7,19°	Nr. 9:	—5,31°	199:	—7,66°
Nr. 4:	—4,00°	Nr. 10:	—6,32°	1907:	ca —4,35°
Nr. 5:	—5,44°	Z:	—4,56°	Ascaridol:	—2,31°
Nr. 6:	—4,71°	M:	—5,76°		

Bestimmung der Dichte von Wurmsamenölen.

Die Dichten wurden in üblicher Weise mit Hilfe eines Pyknometers nach Sprengel-Ostwald bestimmt. Die Dichten für Cymol und Terpentinöl liegen weit unter den Dichten der Wurmsamenöle, und zwar zeigt Cymol die kleinste Dichte. Ascaridol dagegen besitzt eine erheblich über der von Cymol, Terpentinöl und den zu untersuchenden Ölen, die etwa 15% Cymol enthalten sollen, liegende Dichte. Wenn auch die Dichte keinen zahlenmäßigen Schluß auf den Ascaridolgehalt eines Wurmsamenöls zuläßt, so deutet doch eine niedrige Dichte auf Streckung

oder Verfälschung von Wurmsamenöl mit Cymol, Terpentinöl oder anderen Flüssigkeiten mit niedrigen Dichten hin. Die Dichten $d_4^{20°}$ der untersuchten Substanzen zeigt die folgende Tabelle:

Öl	$d_4^{20°}$	Öl	$d_4^{20°}$	Öl	$d_4^{20°}$
Nr. 1:	0,9799	Nr. 7:	0,9678	L:	0,9773
Nr. 2:	0,9926	Nr. 8:	0,9726	194:	0,9919
Nr. 3:	0,9689	Nr. 9:	0,9679	199:	0,9657
Nr. 4:	0,97875	Nr. 10:	0,9729	1907:	0,9782
Nr. 5:	0,98415	Z:	0,9812		
Nr. 6:	0,9773	M:	0,9727		

Ascaridol: $d_4^{20°}$ = 1,0063
Terpentinöl: „ = 0,8607
Cymol: „ = 0,8525

Bestimmung der Tropfenzahl nach I. Traube.

Die Tropfenzahl wurde mit dem Stalagmometer nach I. Traube bei 20° für Ascaridol, einigen Chenopodiumölen, Cymol und Terpentinöl bestimmt. Die höchste Tropfenzahl wurde für Terpentinöl, die niedrigste für Cymol gefunden. Die Tropfenzahlen für die untersuchten Wurmsamenöle und für Ascaridol liegen unter der des Terpentinöls und über der des Cymols; Ascaridol hat eine etwas niedrigere Tropfenzahl als die untersuchten Öle. Zu einer Wertbestimmung der Chenopodiumöle reichen aber die Unterschiede in den gefundenen Tropfenzahlen nicht aus, da diese durch Nebenbestandteile des Wurmsamenöls beeinflußt werden. Die folgende Tabelle gibt die erhaltenen Werte wieder:

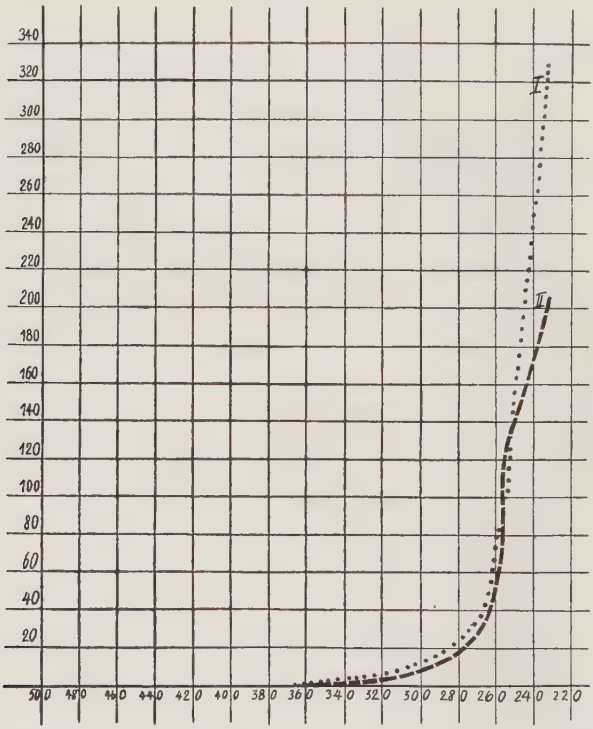
Öl	Tropfenzahl	Öl	Tropfenzahl
Nr. 1:	135,36	Nr. 7:	134,43
Nr. 2:	134,43	Nr. 9:	134,43
Nr. 3:	135,5	Z:	134,0
Nr. 4:	134,5	M:	133,71
Nr. 5:	133,86	L:	133,86
Nr. 6:	134,71	1907:	134,5
Nr. 8:	133,57		

Tropfenzahl von Ascaridol: 132,36
Tropfenzahl von Cymol: 129,5
Tropfenzahl von Terpentinöl: 136,29

Absorptionsspektrum von Ascaridol.

Das Absorptionsspektrum von Ascaridol, das bisher noch nicht bestimmt worden ist, wurde in 0,01 bzw. in 0,001 molarer

Lösung gemessen. In der Tafel sind auf der Abzisse die Wellenlängen, auf der Ordinate die Molekularextinktionen aufgetragen. Die Kurve I gibt die Absorption des von Dr. Fränkel & Dr. Landau als rein bezogenen Ascaridols, die Kurve II die Absorption des durch fraktionierte Vakuumdestillation nochmals gereinigten Ascaridols wieder. Beide Kurven zeigen bis auf eine geringe Abweichung zwischen $\lambda = 240-250\,\mu\mu$ gleichen Verlauf. Es wurden auch die Absorptionskurven von einigen Wurmsamenölen aufgenommen. Infolge des Gehalts dieser Öle an fremden Stoffen zeigten aber die aufgenommenen Kurven keinen eindeutigen Verlauf wie die Absorptionskurve des Ascaridols, sodaß sie für eine Bewertung des Wurmsamenöls nicht in Frage kommen können.



Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten von Ascaridol, einigen Wurmsamenölen sowie Cymol und Terpentinöl.

Seit einiger Zeit findet bei Bewertung der Güte der Erzeugnisse der Mineralölindustrie auch die Dielektrizitätskonstante Verwendung[26]). Zur Messung der Dielektrizitätskonstante hat die Firma H a a r d t & Co in Düsseldorf eine „Dielkometer" genannte

Apparatur empfohlen, die leicht und bequem zu bedienen ist. Es wurde versucht, die mit dem Dielkometer ermittelte Dielektrizitätskonstante auch für die Beurteilung von ätherischen Ölen heranzuziehen und zwar zunächst für die des Wurmsamenöls.

Zur Eichung des Dielkometers fanden Flüssigkeiten Anwendung, deren DE denjenigen der untersuchten Öle entsprachen. Die Eichflüssigkeiten wurden vor dem Gebrauch einer sorgfältigen Reinigung unterzogen. Zur Anwendung kamen:

Dioxan reinst (Exluan der Firma Haardt & Co)					
Dioxan reinst:	DE	bei	20°	=	2,2
Trichloräthylen:	„	„	„	=	3,42
Äther:	„	„	„	=	4,34
Brombenzol:	„	„	„	=	5,4
Anilin:	„	„	„	=	7,21
Äthylbromid:	„	„	„	=	9,4
Äthylenchlorid:	„	„	„	=	10,4
Benzylalkohol:	„	„	„	=	13,0
Cyclohexanol:	„	„	25°	=	15,0

Den aufgestellten Eichkurven wurden die Dielektrizitätskonstanten für die untersuchten Öle entnommen. In der Tabelle sind die erhaltenen Werte zusammengestellt:

Öl	DE	Öl	DE	Öl	DE
Nr. 1:	11,2	Nr. 6:	11,17	Z:	11,45
Nr. 2:	11,92	Nr. 7:	9,62	M:	11,05
Nr. 3:	9,71	Nr. 8:	10,77	L:	11,22
Nr. 4:	11,27	Nr. 9:	10,57	194:	11,91
Nr. 5:	11,71	Nr. 10:	9,78	199:	10,44
				1907:	11,65

Ascaridol:	DE	=	14,49
Terpentinöl:	DE	=	2,16
Cymol:	DE	=	2,43

Ascaridol zeigt den höchsten Wert (14,49), Terpentinöl den niedrigsten (2,16), während die DE der verschiedenen Wurmsamenöle zwischen 9,62 und 11,92 schwankt. In keinem Falle wurde also ein unter 9,62 liegender DE-Wert bei den zur Verfügung stehenden Wurmsamenölen gefunden. Im allgemeinen zeigen Öle mit hoher Dichte auch hohe Dielektrizitätskonstanten, wenn auch eine zahlenmäßige Beziehung zwischen Dichte und DE nicht besteht. So hatte Ascaridol von den untersuchten Flüssigkeiten sowohl die höchste Dielektrizitätskonstante wie auch die höchste Dichte. Den Einfluß von Cymolzusätzen zu Ascaridol — Cymol findet sich im Wurmsamenöl — auf die DE zeigen folgende Werte:

Ascaridol	= 100	Cymol	= 0	DE	= 14,24
„	= 80	„	= 20	„	= 10,73
„	= 70	„	= 30	„	= 9,33
„	= 60	„	= 40	„	= 7,96
„	= 50	„	= 50	„	= 6,88
„	= 40	„	= 60	„	= 6,0
„	= 20	„	= 80	„	= 4,03
„	= 0	„	= 100	„	= 2,43

Eine Streckung oder Verfälschung von Wurmsamenöl mit Cymol oder Terpentinöl würde von der DE fraglos angezeigt werden, und ein Chenopodiumöl mit einer unter 9,5 liegenden DE muß als verdächtig angesehen werden. Ein solches Öl sollte auf alle Fälle durch fraktionierte Destillation auf seinen Ascaridolgehalt geprüft werden.

Andere etwa in Frage kommende Streckungs- oder Verfälschungsmittel wie zum Beispiel: Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl- oder Benzylalkohol, Aceton u. a. würden sich entweder durch zu geringe Dichte, anderes Brechungsvermögen oder durch eine zu hohe Esterzahl nach der Acetylierung bemerkbar machen.

Für die Beurteilung des Wurmsamenöls kommen neben der Methode des DAB 6 in erster Linie fraktionierte Destillation, Bestimmung der Dichte, des Brechungsexponenten und der Dielektrizitätskonstante in Frage. Die chemischen Bestimmungsmethoden sind mit Ausnahme der jodometrischen, die unter bestimmten Voraussetzungen wenigstens annähernd brauchbare Ergebnisse liefert, unzuverlässig.

Dielektrizitätskonstanten-Messung ätherischer Öle und deren Bestandteile sowie der Einfluß einiger Verfälschungsmittel auf ihre Dielektrizitätskonstante.

Über Messungen der Dielektrizitätskonstanten von ätherischen Ölen und deren Bestandteilen ist bereits mehrere Male in der Literatur berichtet worden:

L. Kahlenberg[29]) fand die Dielektrizitätskonstante für Allylsenföl bei 17,6° zu 17,3 und J. Mathews[30]) bestimmte die DE von Cymol zu 2,43, die DE von Carvol zu 11,0 und von Eugenol zu 6,0 und A. W. Stewart[31]) erhielt für d-Limonen die DE = 2,36, für Pinen die DE = 2,60 (?) und für l-Pinen die DE = 2,70.

C. T. Kowalew und W. W. Illarianow[32])ermittelten die Dielektrizitätskonstanten von mehreren ätherischen Ölen. Sie fanden für frisches russisches Anisöl DE^{15} = 3,692, für russisches Pfefferminzöl DE^{16} = 6,573, für Lavendelöl DE^{17} = 5,212, für italienisches Citronenöl DE^{16} = 3,233, für russisches Terpentinöl DE^{26} = 2,555, für Nelkenöl DE^{15} = 8,282, für Sandelholzöl DE^{17} = 5,031, für Eukalyptusöl DE^{17} = 4,99. Nach den Beobachtungen der Verfasser kann die Dielektrizitätskonstante bei der Beurteilung der Güte von ätherischen Ölen gute Dienste leisten, wobei aber beachtet werden muß, daß die Öle unter dem Einfluß von Licht, Luft, Feuchtigkeit usw. ihre Dielektrizitätskonstante ändern.

R. Bull und O. Zwecker[33]) erhielten für ein im Handel befindliches als „reinst" bezeichnetes Pinen die DE = 2,262, für technisches Terpentinöl 2,3, für Eukalyptusöl 4,17 und für Nelkenöl 8,6. R. Bull und O. Zwecker ermittelten auch die Dielektrizitätskonstante von Mischungen reiner Öle mit Verfälschungs- und Streckungsmitteln z. B. von Nelkenöl mit Terpentinöl, Pfefferminzöl mit Sassafrasöl und Cypressenöl mit Terpentinöl. Sie fanden, daß die Dielektrizitätskonstante zum Nachweis von Verfälschungen geeignet sein kann.

Ich habe die Dielektrizitätskonstanten der im DAB-6 als Arzneimittel genannten ätherischen Öle — mit Ausnahme des Rosenöls — und die des in der Anlage IV des DAB-6 aufgeführten Cedernöls bestimmt. Von der Untersuchung des Rosenöls mußte mit Rücksicht auf dessen Preis abgesehen werden.

Die Öle stammten aus der Fabrik von Schimmel & Co., Miltitz, welche auch noch liebenswürdigerweise eine Anzahl bestimmt verfälschter officineller ätherischer Öle für die Untersuchung zur Verfügung stellte. Zum Vergleich wurden auch noch die Dielektrizitätskonstanten von einigen im Institut vorhandenen

älteren Ölen sowie von mehreren von der Fa. Th. Schuchardt, Görlitz bezogenen Bestandteilen der untersuchten ätherischen Öle bestimmt.

Sämtliche Öle wurden vor und nach vierundzwanzigstündigem Trocknen mit frisch geglühtem Natriumsulfat (1,5 g auf 15 ccm) gemessen, um den Einfluß von in den Ölen etwa vorhandener Feuchtigkeit auf die Dielektrizitätskonstante zu ermitteln. Es stellte sich heraus, daß die vor und nach dem Trocknen mit Natriumsulfat gemessenen Dielektrizitätskonstanten keine oder nur sehr geringe Unterschiede zeigten.

Bei den von der Firma Th. Schuchardt, Görlitz gelieferten — als Hauptbestandteile einiger Öle anzusehenden — Stoffen wurden die Dielektrizitätskonstanten vor und nach der Reinigung durch fraktionierte Destillation gemessen.

Nach den Bestimmungen des DAB-6 sind die Olea aetherea auf Verfälschung oder Streckung durch Phthalsäureester oder andere fremde Ester zu prüfen, und Angelikaöl, Anisöl, Citronenöl, Eukalyptusöl und Fenchelöl sind auf Streckung und Verfälschung durch Alkohol zu untersuchen. — Die Prüfung auf Phthalsäureester erfolgt mit alkoholischer Kalilauge 1+9, die auf Alkohol mit einem Fuchsinkristall. — Deshalb prüfte ich auch den Einfluß von Phthalsäurediaethylester auf die Dielektrizitätskonstante von Lavendelöl und den Einfluß des im Institut vorhandenen 96%igen Alkohols, dessen Dielektrizitätskonstante ich bei 20° zu 27,5 fand, auf die Dielektrizitätskonstante von Angelikaöl, Anisöl, Citronenöl, Eukalyptusöl und Fenchelöl. Alle untersuchten Öle wurden außerdem nach dem DAB-6 geprüft. Die gefundenen Ergebnisse sind bei den einzelnen Ölen aufgeführt.

Versuche ergaben, daß bereits 1% Alkohol in ätherischen Ölen mit der Methode des DAB-6 ohne Schwierigkeit nachweisbar ist.

Oleum Angelicae.

Oleum Angelicae DAB-6, — aus Wurzeln von Archangelica officinalis Hoffmann bereitet, — zeigte vor und nach dem Trocknen bei 20° die DE = 2,9. Beim Mischen des reinen Öles mit 96%igem Alkohol (DE^{20} = 27,5) änderte sich die Dielektrizitätskonstante wie folgt:

Ol. Angelicae DAB-6		DE^{20} = 2,9
1 Vol. %	Alkoholgehalt	„ = 3,01
2 „	„	„ = 3,13
5 „	„	„ = 3,5
10 „	„	„ = 4,2
20 „	„	„ = 5,8

Die gefundenen Zahlen zeigen, daß eine Streckung des Oleum Angelicae mit 96%igem Weingeist sich von 2 Vol.% Weingeist an in der Dielektrizitätskonstante deutlich bemerkbar macht und von etwa 5 Vol.% Weingeist an eine ganz erhebliche Erhöhung der Dielektrizitätskonstante zur Folge hat, sodaß Streckungen und Verfälschungen des Öles durch Alkohol ohne weiteres zu erkennen sind.

Oleum Anisi.

Oleum Anisi DAB-6 — das ätherische Öl der reifen Spaltfrüchte von Pimpinella anisum Linné oder der reifen Früchte von Illicium verum Hocker — hatte vor und nach dem Trocknen die $DE^{20} = 3{,}95$; bei einem mehrere Jahre alten im Institut vorhandenen Anisöl wurde dagegen vor und nach dem Trocknen die $DE^{20} = 5{,}8$ gefunden, obwohl auch dieses Öl wie das erstere den Anforderungen des DAB-6 genügte. Worauf die auffallend hohe Dielektrizitätskonstante des im Institut vorhandenen Öles zurückzuführen ist, läßt sich nicht bestimmt sagen. Die Befunde stimmen im wesentlichen mit den Angaben von C. T. Kowalew und W. W. Illarianow[32]), welche für ein frisches russisches Anisöl bei 15° die DE = 3,692 fanden, und denjenigen von R. Bull und O. Zwecker[33]), die für ein Anisöl DAB-6 die DE = 3,75 angeben, überein.

Beim Mischen des reinen Öles mit 96%igem Alkohol ($DE^{20} = 27{,}5$) änderten sich die Dielektrizitätskonstanten wie folgt:

Oleum Anisi DAB-6		$DE^{20} = 3{,}95$
1 Vol %	Alkoholgehalt	„ = 4,09
2 „	„	„ = 4,23
5 „	„	„ = 4,54
10 „	„	„ = 5,14
20 „	„	„ = 6,58

Auch hier ist ein Alkoholzusatz von 2 Vol.% an zu erkennen und von etwa 5 Vol.% an ganz eindeutig.

Oleum Calami.

Oleum Calami DAB-6 — das ätherische Öl aus dem Wurzelstock von Acorus calamus Linné — zeigte vor und nach dem Trocknen die $DE^{20} = 7{,}57$. Ein wesentlicher Bestandteil des Oleum Calami ist das α-Pinen. Aus diesem Grunde bestimmte ich auch die Dielektrizitätskonstanten von d-Pinen und l-Pinen, die von der Firma Th. Schuchardt bezogen wurden.

Das bezogene d-Pinen hatte die $DE^{20} = 3{,}02$ und $[\alpha]_D^{24,5} = +26{,}33°$. Nach der Destillation zeigte die unter 733 mm bei 156—159° übergehende Fraktion folgende Werte:

$DE^{20} = 2{,}64$; $[\alpha]_D^{24,5} = +40{,}24$

Der gefundene Siedepunkt stimmt mit den Angaben in der Literatur im wesentlichen überein, während die Drehung für d-Pinen im allgemeinen etwas höher angegeben wird:

d-Pinen aus Myrtenylchlorid:

$Kp = 155—158^0$; $\alpha_D = +28^0$

Semmler, Bartelt, B. 40, 1368 (1907)

---

d-Pinen aus griechischem Terpentinöl:

$Kp_{760} = 156^0$; $[\alpha]_D = +46{,}73^0$

Gildemeister, Köhler, Wallach - Festschr. (Göttingen) 1909 S. 429

---

d-Pinen aus sibirischem Zirbelkiefernadelöl:

$Kp_{753} = 156^0$; $[\alpha]_D^{18} = +45{,}04^0$

Flavitzki, J. pr. (2) 45. 117 (1891).

---

d-Pinen aus amerikanischem Terpentinöl:

$Kp = 155—156^0$; $[\alpha]_D = +13{,}72^0$

Ahlström, Aschan B 39 1443 (1906).

Das bezogene l-Pinen hatte die $DE^{20} = 2{,}3$ und $[\alpha]_D^{24,5} = —28{,}80^0$, und nach der Destillation zeigte die unter 733 mm bei 157—160° übergehende Fraktion folgende Werte:

$DE^{20} = 2{,}26$; $[\alpha]_D^{24,5} = —31{,}95^0$

Auch die Drehung des l-Pinen wird in der Literatur höher angegeben, während der gefundene Siedepunkt mit den Angaben in der Literatur übereinstimmt:

Nach Möglichkeit gereinigte l-Pinenfraktionen aus französischem Terpentinöl zeigten: $Kp = 155^0$; $[\alpha]_D = —43{,}4^0$ Flavitzki, B 12, 2357 (1879)

$Kp = 155—156^0$; $[\alpha]_D = —40{,}51^0$ Ahlström, Aschan B 39, 1444 (1906)

l-Pinen aus dem Öl von Eukalyptus laevopinea R. V. Baker: $Kp = 157^0$; $[\alpha]_D^{19} = —48{,}63^0$ (Smith, zitiert nach Schimmel & Co. Bericht vom April 1899, 22).

R. Bull und O. Zwecker[33]) fanden für ein Pinen „reinst" mit dem Dielkometer $DE^{20} = 2{,}262$. Ob es sich bei dem von R. Bull und O. Zwecker untersuchten Pinen um d- oder

l-Pinen handelt, ist aus dem mir allein zugänglichen Referat im chemischen Centralblatt nicht zu ersehen.

Oleum Carvi.

Oleum Carvi DAB-6 ist das ätherische Öl der reifen Früchte von Carum Carvi Linné.

Oleum Carvi e Semen Hollandic. bis rectif. DAB-6 zeigte vor und nach dem Trocknen die $DE^{20} = 8{,}73$. Die Gehaltsbestimmung nach der Vorschrift des DAB-6 ergab:

a) 56 Vol. % und b) 56 Vol. % Karvon.

Das ätherische Öl entsprach mithin der Forderung des DAB-6, wonach das Oleum Carvi mindestens 50 Vol. % Karvon enthalten soll.

Karvon (Schuchardt) hatte die $DE^{20} = 13{,}08$ und seine Drehung betrug $[\alpha]_D^{24,5} = +56{,}84^0$. Nach der Destillation zeigte die unter 733 mm bei 226—229° übergehende Fraktion folgende Werte:

$$DE^{20} = 13{,}13 \text{ und } [\alpha]_D^{24,5} = +57{,}20^0$$

In der Literatur werden für d-Karvon folgende Siedepunkte und Drehungen angegeben:

$Kp = 224^0$; $[\alpha]_D^2 = +62{,}07^0$ (aus Kümmelöl), $+62{,}32^0$ (aus Dillöl) A. Beyer, Ar. 221, 286 (1883)

$Kp = 224$—225^0 Kekulé, Fleischer, B. 6, 1088 (1873)

$Kp_{755} = 230^0$; $\alpha_D = +59^0\,57'$ Schimmel & Co., Gildemeister-Hoffmann 1, 458

$Kp_{753,2} = 227$—228^0 R. Schiff B. 19, 562 (1886).

d-Limonen, das ebenfalls im Kümmelöl enthalten ist, hatte die $DE^{20} = 2{,}58$ und $[\alpha]_D^{24,5} = +90{,}54^0$. Nach der Destillation zeigte die unter 733 mm bei 173,3—174,3° übergehende Fraktion folgende Werte:

$$DE^{20} = 2{,}54 \text{ und } [\alpha]_D^{24,5} = +99{,}05^0.$$

Während der Siedepunkt mit den Angaben in der Literatur übereinstimmt, weicht die Drehung ganz erheblich von den für reines d-Limonen angegebenen Befunden ab:

$Kp_{760} = 178^0$ Timmermanns, C 1914 I, 618

$Kp_{761} = 177{,}6$—178^0 Auwers, Roth, Eisenlohr A. 373, 271 (1910)

$Kp_{753,7} = 176{,}5^0$ R. Schiff A. 220, 95 (1883)

$Kp = 175$—176^0 Wallach, A. 227, 289 (1885)

Sorgfältig gereinigtes d-Limonen aus Kümmelöl:

Kp_{763} = 175,5—176° korr.; $[\alpha]_D^{19,5}$ = + 123,8 Brühl, Soc. 91, 121 (1907)

J. Mathews[30]) fand für Karvol die DE = 11,0 und A. W. Stewart[31]) für d-Limonen 2,36.

Oleum Caryophylli.

Oleum Caryophylli flor. nat. DAB-6 — das ätherische Öl der Blütenknospen von Jambosa caryophyllus Sprengel — hatte vor und nach dem Trocknen die DE^{20} = 8,65, während ein mehrere Jahre altes im Institut vorhandenes Öl unter denselben Bedingungen die DE^{20} = 8,73 hatte.

C. T. Kowalew und W. W. Illarianow[32]) fanden für Nelkenöl bei 15° die DE = 8,282 und R. Bull und O. Zwekker[33]) die DE = 8,6.

Ein von der Firma Schimmel & Co in überaus liebenswürdiger Weise überlassenes als „mit Benzylalkohol verfälscht" bezeichnetes Nelkenöl zeigte vor und nach dem Trocknen mit Natriumsulfat die DE^{20} = 9,66.

Bei der nach der Vorschrift des DAB-6 ausgeführten Gehaltsbestimmung zeigte das frische Öl einen Gehalt von 90 Vol. % und 90,5 Vol. % und das ältere Öl 90,2 und 90 Vol. % Eugenol, einschließlich Aceteugenol. Beide Öle zeigten also den vom DAB-6 vorgeschriebenen Gehalt, denn der Gehalt an Eugenol, einschließlich Aceteugenol soll nach der Vorschrift des DAB-6 80—96 Vol.% betragen.

Für Eugenol (Schuchardt) fand ich die DE^{20} = 10,0 und für die daraus gewonnene Fraktion von Kp_{733} = 251,8—252,2° die DE^{20} = 9,73. J. Mathews[30]) hatte für das Eugenol die DE = 6,0 gefunden, also einen erheblich niedrigeren Wert als ich.

Oleum Chenopodii anthelminthici.

Siehe im Teil I.

Oleum Cinnamomi.

a) Oleum Cinnamomi ipse destill. DAB-6 der Fa. Schimmel & Co. — das ätherische Öl stammt aus der Rinde von Cinnamomum ceylanicum Nees — zeigte vor dem Trocknen die DE^{20} = 13,86 und nach dem Trocknen die DE^{20} = 13,85.

b) Ein mehrere Jahre altes im Institut vorhandenes Öl hatte unter denselben Bedingungen die DE^{20} = 15,48.

c) Oleum Cassiae Chinae (Oleum Cinnamomi) „mit 80—85% Aldehyd" zeigte vor und nach dem Trocknen die DE^{20} = 16,06.

d) Ein von der Firma Schimmel & Co. freundlichst zur Verfügung gestelltes, als „mit Zimtaldehyd verfälscht" bezeichnetes Ceylonzimtöl zeigte die $DE^{20} = 14{,}6$ also einen Wert, der von dem des Öles a) nur wenig verschieden war.

Das DAB-6 schreibt einen Gehalt von 66—76 Vol. % Zimtaldehyd vor. Die Wertbestimmung der genannten Zimtöle ergab folgende Werte:

Öl a)	69	Vol. %	und 69	Vol. %
Öl b)	78,6	„	„ 79	„
Öl c)	80,6	„	„ 81	„
Öl d)	76	„	„ 76	„

Zimtaldehyd zeigte die $DE^{20} = 15{,}62$ und die hieraus durch Destillation unter 25 mm bei 136—140° erhaltene Fraktion die $DE^{20} = 15{,}77$. Nach den Angaben von Peine, B. 17, 2110 (1884), soll reiner Zimtaldehyd unter 20 mm bei 128—130° und nach den Angaben von K. v. Auwers und F. Eisenlohr, J. pr. (2) 84, 65 (1911), unter 15 mm bei 126,5—127° sieden.

Außer Zimtaldehyd enthält Zimtöl u. a. auch Eugenol, dessen Dielektrizitätskonstante bereits unter Ol. Caryophylli angegeben wurde.

Oleum Citri.

Oleum Citri DAB-6 — das aus den frischen Schalen der Früchte von Citrus medica Linné gepreßte Öl — genügte den Forderungen des DAB-6 und hatte vor und nach dem Trocknen die $DE^{20} = 2{,}76$. Seine Dichte betrug $d_{20} = 0{,}856$. DAB-6 verlangt $d_{20} = 0{,}852$—$0{,}856$. Ein mehrere Jahre altes im Institut vorhandenes Citronenöl, das ebenfalls den Forderungen des DAB-6 genügte, hatte vor dem Trocknen die $DE^{20} = 2{,}74$, nach dem Trocknen die $DE^{20} = 2{,}72$ und ebenfalls die Dichte 0,856. C. T. Kowalew und W. W. Illarianow[32]) fanden für ein italienisches Citronenöl einen wesentlich höheren Wert, nämlich $DE = 3{,}233$ bei 16°.

Ein von der Firma Schimmel & Co. freundlichst zur Verfügung gestelltes Citronenöl, das als „mit Citronenterpenen und Pommeranzenterpenen verfälscht" bezeichnet war, besaß zwar die vom DAB-6 verlangte Löslichkeit in 90%igem Weingeist aber nicht die geforderte Dichte von $d_{20} = 0{,}852$—$0{,}856$, sondern $d_{20} = 0{,}8509$. Es zeigte vor und nach dem Trocknen die $DE^{20} = 2{,}66$, also einen von dem des Oleum Citri DAB-6 nur sehr wenig abweichenden Wert.

Auch ein ebenfalls von der Firma Schimmel & Co. liebenswürdigerweise überlassenes Oleum Citri „sine Terpene"

zeigte die vom DAB-6 geforderte Löslichkeit in 90%igem Weingeist aber eine viel zu hohe Dichte, nämlich die d_{20} = 0,8815 statt 0,852—0,856. Auch seine Dielektrizitätskonstante zeigte einen außergewöhnlich hohen Wert nämlich DE^{20} = 8,46.

Da Oleum Citri neben anderen Stoffen vorwiegend Citral und d-Limonen enthält, wurden die Dielektrizitätskonstanten dieser beiden Stoffe bestimmt. Wie schon beim Oleum Carvi gesagt wurde, wurde die DE für ein von der Firma Th. Schuchardt bezogenes d-Limonen zu 2,58 und für die daraus unter 733 mm bei 173,3—174,3° übergehende Fraktion zu 2,54 gefunden. Ein von derselben Firma bezogenes Citral zeigte DE^{20} = 12,07. Bei der fraktionierten Destillation ging die Hauptmenge des Citrals unter 25 mm bei 122—124° über. Nach Tiemann und Semmler B. 26, 2709 (1893) liegt der Siedepunkt von Citral unter 23 mm bei 120—122°. Das Citral vom Kp_{25} = 122—124° zeigte die DE^{20} = 12,1.

Der niedrige Wert für die DE des Oleum Citri DAB-6 findet seine Erklärung darin, daß dieses Öl in der Hauptsache aus d-Limonen (DE^{20} = 2,54) und nur zum geringen Teil — nämlich zu 3,5—5% — aus Citral (DE^{20} = 12,1) besteht.

Die Mischung von Oleum Citri mit Alkohol (DE^{20} = 27,5) zeigt folgende Werte:

Oleum Citri DAB-6		DE^{20} = 2,76
1 Vol. %	Alkoholgehalt	„ = 2,85
2 „	„	„ = 2,94
5 „	„	„ = 3,22
10 „	„	„ = 3,8
20 „	„	„ = 5,6

Der Einfluß auf die Dielektrizitätskonstante des Citronenöls ist bei einem Zusatz von etwa 2 Vol. % Alkohol an merklich und von 5 Vol. % an eindeutig. Verfälschungen und Streckungen des Öles durch Alkohol sind also an der DE ohne weiteres zu erkennen.

Oleum Citronellae.

Oleum Citronella javanic. DAB-6 — das officinelle Citronellöl ist das ätherische Öl des Krautes von Cymbogon Winterianus Jowitt — hatte vor dem Trocknen die DE^{20} = 5,74 und danach die DE^{20} = 5,72 und ein älteres im Institut vorhandenes Öl vor und nach dem Trocknen die DE^{20} = 5,84.

Beide Öle entsprachen den Forderungen des DAB-6. Der Gehalt an Gesamt-Geraniol soll nach dem DAB-6 mindestens 80% betragen. Für Oleum Citronellae javanic. DAB-6 erhielt ich 85,3 und 85,5% Gesamt-Geraniol, für das ältere im Institut vorhandene Öl 82,0 und 82,4%.

Oleum Citronellae soll zu etwa 26—45% aus Geraniol, zu etwa 25—50% aus Citronellal neben Citronellol u. a. bestehen. (Kommentar z. DAB-6 1926 von O. Anselmino u. E. Gilg, Berlin 1928, S. 194). Ein von der Firma Th. Schuchardt bezogenes Geraniol zeigte $DE^{20} = 6{,}4$. Es lieferte bei der Destillation unter 15 mm eine bei 116—117° übergehende Hauptfraktion, deren DE bei 20° zu 6,4 gefunden wurde. Nach den Angaben von Semmler B. 23, 1100 (1890) soll Geraniol unter 17 mm bei 120,5—122,5° sieden.

Oleum Eucalypti.

Das officinelle Oleum Eucalypti ist das ätherische Öl der Blätter von Eucalyptus globulus Labillardière. Ein Oleum Eukalypti globuli — das untersuchte Öl entsprach den Forderungen des DAB-6 — hatte vor und nach dem Trocknen die $DE^{20} = 4{,}58$ und ein mehrere Jahre altes im Institut vorhandenes Öl vor dem Trocknen die $DE^{20} = 5{,}46$ und danach 5,45. C. T. Kowalew und W. W. Illarianow[32]) fanden für ein Eukalyptusöl bei 17° die DE = 4,99 während R. Bull und O. Zwecker[33]) für ein Eucalyptusöl die DE = 4,17 fanden. Da die Zahl der im Handel befindlichen Eukalyptusöle ungemein groß ist und die Autoren keine genauen Angaben über die Herkunft der von ihnen untersuchten Öle machen, können die von ihnen erhaltenen Werte mit den meinigen nicht verglichen werden.

Ein von der Firma Schimmel & Co. freundlichst zur Verfügung gestelltes als „mit Terpineolvorlauf verfälscht" bezeichnetes Öl hatte vor und nach dem Trocknen die $DE^{20} = 4{,}04$.

Eukalyptusöl soll 70—80% Eukalyptol enthalten. Ein von der Firma Th. Schuchardt bezogenes Eukalyptol zeigte die $DE^{20} = 5{,}02$ und die daraus bei der Destillation unter 733 mm bei 172—172,8° gewonnene Fraktion — reines Eukalyptol siedet nach dem DAB-6 unter gewöhnlichem Druck bei 175—177° — die $DE^{20} = 4{,}97$. Der Wert für die DE des untersuchten Eukalyptusöles DAB-6 liegt also nur wenig unter dem der DE für Eukalyptol, welch' letzteres zu 70—80% in dem Öl enthalten sein soll.

Beim Mischen von Eukalyptusöl mit Alkohol wurden folgende Werte erhalten:

Ol. Eukalypti globuli DAB-6		$DE^{20} = 4{,}58$
1 Vol. %	Alkoholgehalt	„ $= 4{,}83$
2 „	„	„ $= 5{,}08$
5 „	„	„ $= 5{,}72$
10 „	„	„ $= 6{,}73$
20 „	„	„ $= 8{,}73$

Schon eine Streckung oder Verfälschung des Öles mit etwa 1 Vol.%

Alkohol macht sich in der Dielektrizitätskonstante bemerkbar und ist bei 2 Vol.% durch die Dielektrizitätskonstante deutlich nachzuweisen.

Oleum Foeniculi.

Oleum Foeniculi rectif. DAB-6 — das ätherische Öl der Spaltfrüchte von Foeniculum vulgare Miller — hatte vor und nach dem Trocknen die $DE^{20} = 5{,}75$, ein mehrere Jahre altes im Institut vorhandenes Öl dagegen einen wesentlich höheren Wert nämlich $DE^{20} = 6{,}44$. Beide Öle genügten trotz der Verschiedenheit ihrer Dielektrizitätskonstanten den Forderungen des DAB-6.

Beim Mischen mit Alkohol ($DE^{20} = 27{,}5$) änderte sich die DE wie folgt:

Oleum Foeniculi rectif DAB-6		$DE^{20} = 5{,}75$
1 Vol. %	Alkoholgehalt	„ $= 5{,}98$
2 „	„	„ $= 6{,}22$
5 „	„	„ $= 6{,}85$
10 „	„	„ $= 7{,}55$
20 „	„	„ $= 9{,}15$

Ein Zusatz von einem Vol. % Alkohol beeinflußt die Dielektrizitätskonstante des Oleum Foeniculi merklich und ein Zusatz von 2 Vol. % ganz deutlich.

Oleum Juniperi.

Oleum Juniperi ist das ätherische Öl der Beeren von Juniperus communis Linné. Ein Oleum Juniperi baccar. rectif. DAB-6 der Firma Schimmel & Co. zeigte vor und nach dem Trocknen die $DE^{20} = 2{,}57$. Als Hauptbestandteil enthält Oleum Juniperi α-Pinen. Für die Pinene wurden, wie oben schon beschrieben, folgende DE-Werte gefunden: d-Pinen = 2,64 und l-Pinen = 2,26. Die Dielektrizitätskonstante des Oleum Juniperi steht mithin mit seinem hohen Pinengehalt im Einklang.

Oleum Lavandulae.

a) Oleum Lavandulae ist das ätherische Öl der Blüten von Lavandula spica Linné. Das untersuchte Oleum Lavandulae gal. DAB-6 entsprach bis auf eine schwach saure Reaktion gegen feuchtes Lackmuspapier den Anforderungen des DAB-6. Nach einer Mitteilung von Herrn Prof. Dr. Brand soll in letzter Zeit auch von ersten Firmen bezogenes, sonst vollkommen einwandfreies Oleum Lavandulae bei Apotheken-Revisionen wegen seiner sauren Reaktion gegen Lackmus wiederholt beanstandet worden sein.

Das untersuchte Öl zeigte vor dem Trocknen die $DE^{20} = 5{,}44$ und nach dem Trocknen 5,43. Ein von C. T. Kowalew und W.

W. Illarianow[32]) bei 17° untersuchtes Lavendelöl hatte die DE = 5,212.

Der Gehalt des Öles an Linalylacetat wurde zu 39,6 und 39,2% gefunden und entsprach mithin den Bestimmungen des DAB-6, welches einen Mindestgehalt von 33,4% an Linalylacetat verlangt. — Mit alkoholischer Kalilauge (1+9) ließ sich Phthalsäurediaethylester nicht nachweisen. Größere Mengen von Phthalsäurediaethylester würden sich auch schon bei den Bestimmungen des Linalylacetats bemerkbar machen.

b) Bei einem von der Firma Schimmel & Co. zur Verfügung gestellten und als „mit Phthalester verfälscht" bezeichneten Lavendelöl lag die Dielektrizitätskonstante bei 20° vor dem Trocknen bei 6,08 und nach dem Trocknen bei 6,07. Es zeigte also einen wesentlich höheren Wert als das unter a) untersuchte Öl. Wie die Bezeichnung des Öles besagt und die Prüfung nach dem DAB-6 ergab, enthält es Phthalester und dementsprechend wurde bei der Bestimmung des Linalylacetats ein viel zu hoher Wert nämlich 76,2 und 76,2% gefunden.

Um den Einfluß des Phthalsäurediaethylesters auf die Dielektrizitätskonstante von Lavendelöl kennen zu lernen, wurde Oleum Lavandulae gal. DAB-6 mit verschiedenen Mengen Phthalsäurediaethylester, der die $DE^{20} = 8{,}21$ besaß, versetzt und die Dielektrizitätskonstanten der verschiedenen Mischungen bestimmt:

Ol. Lavandulae gal. DAB-6		$DE^{20} = 5{,}44$
1 Vol. %	Phthalsäurediaethylester	„ = 5,49
2 „	„	„ = 5,53
5 „	„	„ = 5,64
10 „	„	„ = 5,81
25 „	„	„ = 6,21
50 „	„	„ = 6,96

Auch wurde zum qualitativen Nachweis des Phthalsäurediaethylesters — entsprechend der Vorschrift des DAB-6 — je 1 ccm dieser Mischungen mit alkoholischer Kalilauge (1+9) 2 Minuten lang im siedenden Wasserbad erhitzt und eine halbe Stunde stehen gelassen:

Ol. Lavandulae gal. DAB-6:	klar.
1 Vol. % $C_6H_4(COOC_2H_5)_2$	zunächst klar, erst nach etwa einer Stunde deutliche kristalline Abscheidung v. Kaliumphthalat.
2 „ „	Abscheidung von Kristallen.
5 „ „	sehr deutliche Abscheidung.
10 „ „	starker kristalliner Niederschlag.
25 „ „	die ganze Masse wurde fest.
50 „ „	die ganze Masse wurde fest.

Die Methode des DAB-6 ist mithin viel empfindlicher als die Bestimmung der Dielektrizitätskonstante. Streckungen oder Verfälschungen des Lavendelöles mit Phthalsäurediaethylester sind mit dem Dielkometer erst bei einem Zusatz von etwa 10% an mit Sicherheit zu erkennen. Schätzungsweise dürfte das als „mit Phthalester verfälscht" bezeichnete Lavendelöl etwa 15—20% Phthalsäureester enthalten, vorausgesetzt, daß außer Phthalsäureester nicht noch andere fremde Stoffe in dem Öl enthalten waren. Dagegen konnten nach der Methode des DAB-6 bereits 2% Phthalsäurediaethylester zweifelsfrei nachgewiesen und bei Verlängerung der geforderten Wartezeit bereits 1% Phthalsäurediaethylester erkannt werden.

c) Ein von derselben Firma überlassenes als „mit Terpenylacetat verfälscht" bezeichnetes Lavendelöl besaß vor und nach dem Trocknen die $DE^{20} = 5{,}15$, also einen Wert, der nur wenig unter dem für das Lavendelöl a) gefundenen liegt. Dagegen wurden bei der Bestimmung des Linalylacetats nach dem DAB-6 sehr hohe Werte gefunden:

48,5 und 48,7%.

Ein wesentlicher Bestandteil des Lavendelöles ist das Linalylacetat. Ein von der Firma Th. Schuchardt bezogenes Linalylacetat hatte die $DE^{20} = 5{,}14$. Die Hauptmenge des Linalylacetats, welches nach Hesse und Zeitschel, J. pr. (2) 64, 256 (1901) den $Kp_{10} = 96{,}5—97^{0}$ besitzt, ging unter 10 mm bei 95° über. Das Destillat zeigte die $DE^{20} = 4{,}84$.

Neutralisation von Lavendelöl.

Wie oben gesagt wurde, entsprach das untersuchte Lavendelöl a) den Anforderungen des DAB-6 bis auf die saure Reaktion gegen feuchtes Lackmuspapier. Um einen Anhaltspunkt über den Grad des sauren Charakters des Lavendelöles zu haben, wurde dessen Säuregrad bestimmt und zu 0,7 gefunden.

Um das Lavendelöl von der Säure zu befreien, wurden 30 ccm desselben mit 30 ccm 3%iger Natriumbikarbonatlösung kurze Zeit geschüttelt und im Scheidetrichter getrennt. Nach mehrmaligem Auswaschen (etwa 4 mal) mit destilliertem Wasser reagierte das abfließende Wasser gegen Lackmus neutral. Jetzt wurde das Öl mit 6g frisch geglühtem Naturiumsulfat versetzt und 48 Stunden lang aufbewahrt. Nach dem Filtrieren zeigte das Lavendelöl neutrale Reaktion, und bei der Bestimmung des Gehaltes an Linalylacetat nach dem DAB-6 wurden 38,5% gefunden. Vor der Behandlung mit Natriumbikarbonat betrug der Gehalt desselben Öles an Linalylacetat 39,2%. Die bei der Bestimmung des Säuregrades verbrauchte Menge Kalilauge entsprach 0,2% Linalylacetat.

Die Dielektrizitätskonstante betrug vor der Behandlung mit Natriumbikarbonat bei 20° 5,43 und danach bei derselben Temperatur 5,37. Der Unterschied liegt mithin innerhalb der Fehlergrenzen, und mit Hilfe des Dielkometers kann also ein durch Lackmus erkennbarer geringer Säuregehalt des Lavendelöles nicht einwandfrei festgestellt werden. Der bei der Gehaltsbestimmung des mit Natriumbikarbonat behandelten Öles erhaltene Wert sowie die nur sehr wenig veränderte Dielektrizitätskonstante beweisen, daß das Lavendelöl durch die Behandlung mit Natriumbikarbonat außer dem Verlust der sauren Reaktion keine Veränderung erfahren hatte und nunmehr den Anforderungen des DAB-6 entsprach.

Oleum Ligni Cedri.

Zedernöl ist das aus dem Holze von Juniperus virginiana Endl. gewonnene, eingedickte ätherische Öl. Ein von der Firma Schimmel & Co. bezogenes „Oleum Ligni Cedri rectif. Florida" besaß vor und nach dem Trocknen die $DE^{20} = 2{,}4$. Der Brechungsindex betrug $n_D = 1{,}50294$, während das DAB-6 1,51—1,52 verlangt.

Oleum Menthae piperitae.

Oleum Menthae piperitae rectif. DAB-6 — das ätherische Öl der Blätter und blühenden Zweigspitzen des von Linné Mentha piperita genannten Bastardes zwischen Mentha viridis und Mentha aquatica — hatte vor dem Trocknen die $DE^{20} = 7{,}53$ und nach dem Trocknen 7,52, während ein mehrere Jahre altes im Institut vorhandenes Öl vor und nach dem Trocknen die $DE^{20} = 9{,}1$ hatte.

Nach der Vorschrift des DAB-6 soll das officinelle Öl mindestens 50,2% Gesamt-Menthol enthalten. Die Gehaltsbestimmung der untersuchten Öle ergab folgende Werte:

Ol. Menthae pip. DAB-6:	55,5 und 55,9%
Das ältere Öl:	62,1 und 62,0%

Auch die übrigen Eigenschaften entsprachen bei beiden Ölen dem DAB-6.

C. T. Kowalew und W. W. Illarianow[32]) untersuchten ein russisches Pfefferminzöl und fanden bei 16° die DE = 6,573. R. Bull und O. Zwecker[33]) erhielten für ein Pfefferminzöl DAB-6 die DE = 7,0.

Oleum Macidis.

Oleum Macidis DAB-6 — das ätherische Öl des Samens oder des Samenmantels von Myristica fragrans Houttuyn — hatte vor und nach dem Trocknen die $DE^{20} = 2{,}76$. Als wesentlichen Be-

standteil enthält das Öl α-Pinen. Wie bei Oleum Calami gesagt wurde, zeigte das untersuchte d-Pinen die $DE^{20} = 2{,}64$ und l-Pinen 2,26.

Oleum Rosmarini.

Oleum Rosmarini italic. DAB-6 — das ätherische Öl der Blätter von Rosmarinus officinalis Linné — hatte vor dem Trocknen die $DE^{20} = 4{,}66$ und nach dem Trocknen 4,63, während Oleum Rosmarini galic. DAB-6 vor dem Trocknen die $DE^{20} = 4{,}67$ und nach dem Trocknen 4,66 zeigte. Die Dielektrizitätskonstanten beider Öle unterscheiden sich mithin nicht wesentlich voneinander.

Dagegen ergab ein von der Firma Schimmel & Co. als „mit Terpineolvorlauf und Terpenen verfälscht" bezeichnetes Rosmarinöl vor dem Trocknen die $DE^{20} = 5{,}62$ und nach dem Trocknen 5,58, also einen von dem officinellen Öle wesentlich abweichenden Wert. Die Dielektrizitätskonstante kann mithin zur Beurteilung von Oleum Rosmarini mit Erfolg herangezogen werden.

Oleum Santali.

a) Ein von der Firma Schimmel & Co. als „Oleum Ligni Santali DAB-6 ostindic. ipse destill." bezogenes Öl — Oleum Santali DAB-6 ist das aus dem Holze des Stammes und der Wurzeln von Santalum album Linné durch Destillation gewonnene Öl — zeigte vor und nach dem Trocknen die $DE^{20} = 5{,}12$, während ein von derselben Firma geliefertes:

b) Oleum Ligni Santali westindic. vor und nach dem Trocknen die $DE^{20} = 4{,}51$ und:

c) ein mehrere Jahre altes im Institut vorhandenes Sandelholzöl vor und nach dem Trocknen die $DE^{20} = 4{,}1$ aufwiesen.

Die beiden zuletzt genannten Öle b) und c) besaßen eine erheblich geringere Dielektrizitätskonstante als das officinelle Öl a). Mit diesem Befunde stehen auch die Ergebnisse der Prüfung der 3 Öle nach dem DAB-6 im Einklang. DAB-6 schreibt für Oleum Santali einen Mindestgehalt von 90,3% Gesamt-Santalol vor. Bei den Gehaltsbestimmungen der untersuchten Öle wurden folgende Werte erhalten:

Öl a) 92,3 und 92,8%
Öl b) 44,5 und 44,2%
Öl c) 57,0 und 57,2%

Also besaß nur das Öl a) den vom DAB-6 vorgeschriebenen Gehalt an Gesamt-Santalol, nicht dagegen Öl b) und c). Die beiden letzteren Öle lösten sich auch im Gegensatz zu Öl a) und zu der Forderung des DAB-6 in 70%igem Weingeist nicht auf.

C. T. Kowalew und W. W. Illarianow[32]) fanden für ein Sandelholzöl die $DE^{17} = 5{,}031$, also einen Wert, der dem für Öl a) gefundenen naheliegt.

Oleum Sinapis.

Das DAB-6 gibt nur eine Vorschrift für die Prüfung des synthetischen Allylsenföles an.

Oleum Sinapis e Semine verum DAB-6 zeigte vor und nach dem Trocknen die $DE^{20} = 16{,}48$ und Oleum Sinapis artificiale DAB-6 denselben Wert nämlich vor dem Trocknen die $DE^{20} = 16{,}56$ und nach dem Trocknen 16,48. L. Kahlenberg[29]), der allerdings über die Herkunft des untersuchten Öles keine Angaben macht, fand dagegen für Allylsenföl bei 17,6° die DE = 17,3.

Nach der Vorschrift des DAB-6 soll das officinelle Öl mindestens 97% Allylsenföl enthalten. Die Gehaltsbestimmung des Oleum Sinapis e Semine verum DAB-6 ergab 98,3 und 98,4% und die des Oleum Sinapis artificiale 99,7 und 99,8% Allylsenföl. Die beiden Öle entsprachen mithin dem DAB-6.

Oleum Terebinthinae rectificatum.

Ein getrocknetes Oleum Terebinth. rectif. — Ol. Terebinth. rectif. ist das ätherische Öl der Terpentine verschiedener Pinusarten — hatte die $DE^{20} = 2{,}16$. R. Bull und O. Zwecker[33]) fanden für ein technisches Terpentinöl die DE = 2,3 und C. T. Kowalew und W. W. Illarianow[32]) für ein russisches Terpentinöl — allerdings bei 26° — die DE = 2,555.

Terpentinöl besteht im wesentlichen aus α-Pinen. Wie bei Oleum Calami gesagt wurde, zeigte das untersuchte d-Pinen die $DE^{20} = 2{,}64$ und l-Pinen 2,26.

Ein im Handel befindlicher Terpentinölersatz (Sangajol) *) zeigte die $DE^{20} = 1{,}91$ also einen niedrigeren Wert als reines Terpentinöl.

Oleum Thymi.

a) Ol. Thymi rectif. DAB-6 — das ätherische Öl der Blätter und Blüten von Thymus vulgaris Linné — zeigte vor und nach dem Trocknen die $DE^{20} = 4{,}06$, dagegen:

b) ein mehrere Jahre altes im Institut vorhandenes Öl vor dem Trocknen die $DE^{20} = 5{,}38$ und nach dem Trocknen 5,36.

Das DAB-6 schreibt für Oleum Thymi einen Mindestgehalt von 20 Vol. % Thymol und Carvacrol vor. Der Gehalt der beiden Öle betrug:

*) Nach F. Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie Bd. 4, 580 (1929), ist Sangajol ein aus niederländisch-indischem Rohöl gewonnenes Schwerbenzin, das reich an aromatischen Kohlenwasserstoffen ist.

Öl a) 31 Vol. % und 31 Vol. %
Öl b) 32,8 Vol. % und 32,6 Vol. %

Trotz erheblicher Abweichung ihrer Dielektrizitätskonstanten enthielten beide Öle etwa gleich viel Thymol und Carvacrol.

Ein von der Firma Th. Schuchardt bezogenes Carvacrol besaß die $DE^{20} = 6{,}6$. Bei der fraktionierten Destillation ging die Hauptmenge des Carvacrols unter 15 mm bei 116° über, was mit den Angaben von Semmler B. 25, 3353 (1892), der für Carvacrol $Kp_{16} = 119°$ fand, und den von Brühl B. 32, 1224 (1899), der für Carvacrol $Kp_{10} = 113°$ angibt, übereinstimmt. Das frisch destillierte Carvacrol zeigte die $DE^{20} = 6{,}08$.

Oleum Valerianae.

a) Oleum Valerianae DAB-6—das ätherische Öl der Wurzeln von Valeriana officinalis Linné, var. angustifolia Miquel — zeigte vor und nach dem Trocknen die $DE^{20} = 5{,}15$, dagegen:

b) ein mehrere Jahre altes im Institut vorhandenes Öl die $DE^{20} = 5{,}53$. Nach dem DAB-6 soll die Säurezahl von Ol. Valer. nicht über 19,6 und die Esterzahl zwischen 92,6 und 137,5 liegen. Gefunden wurden:

	Säurezahl	Esterzahl
Öl a)	15,6 und 15,7	128,3 und 127,9
Öl b)	14,7 und 14,9	104,6 und 105

Beide Öle genügen zwar den Bestimmungen des DAB-6 und ihre Säurezahlen weichen auch nicht sehr voneinander ab, aber die Esterzahl des Öles a) ist erheblich höher als die des Öles b), woraus sich wohl der Unterschied in den Dielektrizitätskonstanten beider Öle erklärt.

Titration des Ascaridols im Wurmsamenöl, bei welcher die Arbeitsvorschrift der britischen Pharmakopoe mit einigen Abweichungen angewendet wurde.

Etwa 2,5 g Wurmsamenöl wurden genau gewogen, in 90%iger Essigsäure zu einem Volumen von 50 ccm gelöst und diese Lösung in eine Bürette gefüllt. Andererseits wurden in einem Jodzahlkolben von etwa 250 ccm Fassungsvermögen 3 ccm einer 83%igen Kaliumjodidlösung, 5 ccm 32%ige Salzsäure und 10 ccm Eisessig in einer Kältemischung auf —3° abgekühlt, 5 ccm der Öl-Essigsäurelösung zugefügt und schnell gemischt. Nach fünf Minuten langem Stehen in Eis-Kochsalz-Mischung wurde das ausgeschiedene Jod mit n/10-Natriumthiosulfatlösung titriert. Zu gleicher Zeit wurde in derselben Weise ein Blindversuch mit 20 ccm Wasser ausgeführt. Unter Zugrundelegung des Faktors 0,0065 (1 ccm n/10-Natriumthiosulfatlösung = 0,0065 g Ascaridol) wurden folgende Werte erhalten:

verbr. n/10-$Na_2S_2O_3$	— Leerversuch	= Ascaridolgehalt:
26,2 ccm	— 0,6 = 25,6. F (1,027) .0,0065.400	= 66,9%
25,2 ccm	— 0,8 = 24,4 ccm. F	= 63,6%
25,2 ccm	— 0,9 = 24,3 ccm. F	= 63,4%
26,1 ccm	— 1,5 = 24,6 ccm. F	= 64,2%
26,3 ccm	— 1,1 = 25,2 ccm. F	= 65,9%
26,1 ccm	— 0,6 = 25,5 ccm. F	= 66,5%
26,5 ccm	— 0,7 = 25,8 ccm. F	= 67,4%
26,5 ccm	— 0,6 = 25,9 ccm. F	= 67,6%
25,9 ccm	— 1,0 = 24,9 ccm. F	= 65,0%

Dagegen ergab unter denselben Bedingungen titriertes Terpentinöl einen Natriumthiosulfatverbrauch, der auf Ascaridol umgerechnet folgenden Werten entsprach:

5,0 bis 6,75 ccm	— 0,8 = 4,2 bis 5,95. F	= 11,2—15,9%
5,45 bis 6,9 ccm	— 0,6 = 4,85 bis 6,3. F	= 12,6—17,0%

Wie aus den Ergebnissen hervorgeht war der Umschlag bei der Titration von Terpentinöl sehr schlecht zu erkennen. Er ging zwischen schwach gelblich und farblos nur sehr allmählich vor sich.

Die Titration einer frisch bereiteten Wurmsamenöllösung unter Ausschluß von Tageslicht ergab folgende Werte:

26,2 ccm	— 0,6 = 25,6 ccm. F	= 66,2%
25,9 ccm	— 0,7 = 25,2 ccm. F	= 65,9%

und mit einer frisch bereiteten Kältemischung:

*) Pharmaz. Ztg. 1932 I, 357 nach I. D. B. Hubers von Assenraad.

24,9 ccm — 0,7 = 24,2 ccm. F = 64,9%
25,3 ccm — 0,8 = 24,5 ccm. F = 65,3%

Beim Abkühlen des Titrationsgemisches in schmelzendem Eis fand ich im Tageslicht für eine frisch bereitete Öllösung folgende Werte:

verbr. n/10-$Na_2S_2O_3$ — Leerversuch Ascaridolgehalt
25,5 ccm — 1,0 = 24,5 ccm. F = 65,4%
25,1 ccm — 0,7 = 24,4 ccm. F = 65,1%
25,9 ccm — 0,9 = 25,0 ccm. F = 64,1%
25,3 ccm — 0,8 = 24,5 ccm. F = 65,4%

Eine zweite frisch bereitete Öllösung zeigte bei Titration im Sonnenlicht:

26,6 ccm — 0,7 = 25,9 ccm. F = 69,1%
26,4 ccm — 0,6 = 25,8 ccm. F = 68,9%

bei Titration im Tageslicht:

26,0 ccm — 0,6 = 25,4 ccm. F = 67,8%
26,4 ccm — 0,8 = 25,6 ccm. F = 68,4%

und bei Titration im Tageslicht nach zwei Tagen:

24,6 ccm — 0,7 = 23,9 ccm. F = 63,8%
25,0 ccm — 0,8 = 24,2 ccm. F = 64,9%

Eine dritte frisch bereitete Öllösung ergab folgenden Wert:

25,0 ccm — 0,7 = 24,3 ccm. F = 65,1%

Bei den folgenden Titrationen wurden Kaliumjodidlösung, Salzsäure und Eisessig in einem kleineren etwa 100 ccm fassenden Jodzahlkolben auf —3° abgekühlt und nach Zusatz der Öl-Essigsäure fünf Minuten in reinem Eis stehen gelassen. Dabei wurden folgende gut übereinstimmende Werte erhalten:

verbr. n/10-$Na_2S_2O_3$ — Leerversuch Ascaridolgehalt
29,1 ccm — 0,7 = 28,43 ccm. F (1,000) 73,9%
29,1 ccm — 0,7 = 28,4 ccm. F 73,8%
29,1 ccm — 0,7 = 28,4 ccm. F 73,8%

Bei 10 Minuten langem Stehen in Eis betrug das Ergebnis:

29,45 ccm — 0,7 = 28,75 ccm. F 74,8%

Versuche zur Wertbestimmung des Wurmsamenöls mit Kaliumpermanganat.

I.

Die unter I ausgeführten Versuche sind im allgemeinen Teil eingehend erörtert worden.

II.

Genau 2,5 g Wurmsamenöl wurden in einem Meßkölbchen mit 90%iger Essigsäure auf 50 ccm aufgefüllt. 5 ccm dieser Öllösung wurden mit 20 ccm Eisessig, 40 ccm ca 32%iger Schwefelsäure und 18,5 ccm n/1-$KMnO_4$.F versetzt. Nach einer bestimmten Wartezeit und Aufbewahrung im Dunkeln bei Raumtemperatur (t^0) wurde das unverbrauchte Kaliumpermanganat mit n/10-Oxalsäurelösung zurücktitriert. Die Rücktitration verlief langsam. t=20°.

F der n/10-Oxalsäurelösung = 1,0385
F der n/1-$KMnO_4$ = 1,0489

A.

	Wartezeit	verbr. n/10-Oxalsre	verbr. n/1-$KMnO_4$
1)	1 Stunde	6,1 ccm	= 18,8 ccm
2)	3/2 Stunden	3,1 ccm	= 19,1 ccm
3)	2 Stunden	2,4 ccm	= 19,2 ccm

B.

Versuche wie unter A., aber statt 18,5 ccm n/1-$KMnO_4$.F mit 20 ccm n/1-$KMnO_4$.F = 20,9 ccm. t = 18,5°:

	Wartezeit	verbr. n/10-Oxalsre	verbr. n/1-$KMnO_4$
1)	1 Stunde	20,65 ccm	= 18,8 ccm
2)	2 Stunden	13,1 ccm	= 19,6 ccm
3)	3 Stunden	5,8 ccm	= 20,4 ccm

C.

Versuche wie unter B. Aufbewahrung im Dunkeln. t = 18,5°.

1)	2 Stunden	3,2 ccm	= 20,6 ccm
2)	2 Stunden	6,1 ccm	= 20,3 ccm
3)	2 Stunden	4,1 ccm	= 20,5 ccm

D.

a) Um die Übereinstimmung der Ergebnisse zu verbessern wurden die folgenden Versuche bei Aufbewahrung im Eis (0°) und im Dunkeln vorgenommen. Angewandt wurden Lösungen wie unter B. Faktoren siehe II.

1)	2 Stunden	26,6 ccm	= 18,2 ccm
2)	„	29,9 ccm	= 17,9 ccm
3)	„	25,9 ccm	= 18,3 ccm

b) Dieselbe Öllösung lieferte nach 24 Stunden folgende Werte:

1)	2 Stunden	30,7 ccm	= 17,8 ccm
2)	„	29,7 ccm	= 17,9 ccm
3)	„	29,7 ccm	= 17,9 ccm

E.

Bei den folgenden Versuchen wurde die Lösung von 20 ccm Eisessig und von 40 ccm ca. 32%iger Schwefelsäure 20 Minuten lang im Eis vorgekühlt und dann mit 5 ccm Öllösung aus der Feinbürette und zwar tropfenweise langsam, um keinen Nachlauf zu haben, versetzt. Es trat eine schwache Trübung auf. Nach Zugabe von 20 ccm n/1-$KMnO_4$.F wurde die Mischung im Dunkeln zwei Stunden lang im Eis aufbewahrt, und dann das unverbrauchte Permanganat mit n/10-Oxalsäure bestimmt. Die Titration mit Oxalsäure erforderte 10 Minuten:

	Wartezeit	verbr. n/10-Oxalsre	verbr. n/1-$KMnO_4$
1)	2 Stunden	39,8 ccm	= 17,3 ccm
2)	„	39,5 ccm	= 17,3 ccm
3)	„	39,5 ccm	= 17,3 ccm
4)	„	39,1 ccm	= 17,4 ccm

F der n/10-Oxalsäure = 1,0385
F der n/1-$KMnO_4$ = 1,0696

Bei Aufbewahrung im Licht ergab eine frisch bereitete Lösung folgende Werte:

1)	2 Stunden	35,0 ccm	= 17,6 ccm
2)	„	34,9 ccm	= 17,6 ccm

und dieselbe Lösung am nächsten Tage:

1)	2 Stunden	38,5 ccm	= 17,2 ccm
2)	„	38,6 ccm	= 17,2 ccm

F.

Diese Versuche wurden gemacht, um festzustellen, ob innerhalb von 2 Stunden die Wechselwirkung zwischen Kaliumpermanganat und Wurmsamenöl beendet war:

1)	3 Stunden	36,7 ccm	= 17,6 ccm
2)	4 „	32,7 ccm	= 18,1 ccm
3)	6 „	29,5 ccm	= 18,4 ccm
4)	7 „	25,6 ccm	= 18,8 ccm

G.

Versuche, um die Stabilität der Öl-Essigsäurelösung zu prüfen:

1)	2 Stunden	36,1 ccm	= 17,7 ccm
2)	„	36,1 ccm	= 17,7 ccm
3)	„	37,2 ccm	= 17,6 ccm

Nach drei Tagen lieferte dieselbe Lösung unter denselben Bedingungen folgende Werte:

1)	2 Stunden	39,4 ccm	= 17,4 ccm
2)	„	38,9 ccm	= 17,4 ccm
3)	„	40,1 ccm	= 17,3 ccm

H.

Um die Wechselwirkung zwischen Kaliumpermanganat und Terpentinöl — ein wichtiges Verfälschungsmittel des Wurmsamenöls — kennen zu lernen, wurde eine gleich große Menge Terpentinöl-Essigsäurelösung unter denselben Bedingungen wie das Wurmsamenöl untersucht mit dem einen Unterschied, daß statt 20 ccm nur 10 ccm n/1-$KMnO_4$.F zugesetzt wurden:

	Wartezeit	verbr. n/10-Oxalsre	verbr. n/1-$KMnO_4$
1)	2 Stunden	34,5 ccm	= 6,9 ccm

III.

Titration mit Eisen-2-sulfat.

Bei diesen Versuchen wurde statt der n/10-Oxalsäurelösung n/2-Mohr'sche Salzlösung verwendet. Vor der Rücktitration des überschüssigen Kaliumpermanganats wurde ca 1 ccm Phosphorsäure hinzugefügt. Sonst blieben die Versuchsbedingungen dieselben.

A. Versuch, um die Übereinstimmung der Ergebnisse festzustellen:

1) Wartezeit 3/2 Stunden, verbraucht 6,4 ccm n/2-$FeSO_4$
2) „ „ „ „ 6,4 „

B. a) Es wurde der Versuch gemacht, die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Wurmsamenöl sowie auf Terpentinöl zu verfolgen. Dabei wurden statt 5 ccm nur 2,5 ccm Öl-Essigsäurelösung angewandt und dementsprechend auch nur 10 ccm n/1-$KMnO_4$.F. Wartezeit und Titrationsergebnisse gehen aus den folgenden Zahlen hervor: F der n/1-$KMnO_4$ = 1,0617.

	Minuten Wartezeit	verbr. ccm n/2-$FeSO_4$	verbr. ccm = n/1-$FeSO_4$	verbr. ccm n/1-$KMnO_4$
1)	10	4,0	2,0	8,62
2)	20	3,76	1,88	8,74
3)	30	3,64	1,82	8,80
4)	40	3,5	1,75	8,87
5)	50	3,34	1,67	8,95
6)	60	3,26	1,63	8,99

Zum Vergleich wurden folgende Versuche mit Terpentinöl unter denselben Bedingungen ausgeführt: F der n/1-$KMnO_4$ = 0,98675

	Minuten Wartezeit	verbr. ccm n/2-$FeSO_4$	verbr. ccm = n/1-$FeSO_4$	verbr. ccm n/1-$KMnO_4$
1)	10	7,46	3,73	6,14
2)	20	7,2	3,6	6,27

3)	30	7,02	3,51	6,36
4)	40	6,94	3,47	6,4
5)	50	6,78	3,39	6,48
6)	60	6,74	3,37	6,5

b) Die Ergebnisse zwischen einer Minute und zehn Minuten waren beim Wurmsamenöl wie folgt: F der n/1-$KMnO_4$ = 1,0617.

	Minuten Wartezeit	verbr. ccm n/2-$FeSO_4$	verbr. ccm = n/1-$FeSO_4$	verbr. ccm n/1-$KMnO_4$
1)	3/4	7,32	3,66	6,96
2)	2 1/4	6,5	3,25	7,37
3)	3 3/4	5,26	2,63	7,99
4)	8 1/4	3,0	1,5	9,12
5)	9 3/4	2,86	1,43	9,19

und mit Terpentinöl: F der n/1-$KMnO_4$ = 0,98675

1)	1 3/4	8,9	4,45	5,42
2)	5 1/3	8,08	4,04	5,83
3)	7 1/3	7,62	3,81	6,06
4)	10	7,26	3,63	6,24

c) Da bei den folgenden Versuchen das Ausfließen der Permanganatlösung aus der Pipette zu lange dauerte, wurde die Permanganatlösung in einem Guß zur Öllösung gegeben:

Wurmsamenöl: F der n/1-$KMnO_4$ = 1,0617

	Sekunden Wartezeit	verbr. ccm n/2-$FeSO_4$	verbr. ccm = n/1-$FeSO_4$	verbr. ccm n/1-$KMnO_4$
1)	60	3,74	1,87	8,75
2)	45	4,06	2,03	8,59
3)	15	5,36	2,68	7,99
4)	10	5,78	2,89	7,73
5)	4—5	6,46	3,23	7,39
6)	3	6,82	3,41	7,21

Terpentinöl: F der n/1-$KMnO_4$ = 0,98675

	Sekunden Wartezeit	verbr. ccm n/2-$FeSO_4$	verbr. ccm = n/1-$FeSO_4$	verbr. ccm n/1-$KMnO_4$
1)	60	4,1	2,05	7,81
2)	45	4,54	2,27	7,6
3)	30	4,78	2,39	7,48
4)	15	5,26	2,63	7,24
5)	10	5,58	2,79	7,08
6)	5	5,94	2,97	6,9
7)	3	6,94	3,47	6,4

C. Versuche mit reinem Ascaridol:

Angewandt wurden 5 ccm einer Lösung von 1,5 g Ascaridol in 50 ccm 90%iger Essigsäure, die einer Lösung von Wurmsamenöl mit 60% Ascaridolgehalt entspricht. Sonst waren die Versuchsbedingungen dieselben wie unter B. Die Aufbewahrung in der Wartezeit erfolgt im Licht bei 0°:

F der n/1-$KMnO_4$ = 0,98675
F der n/2-$FeSO_4$ = 0,95814

	Wartezeit	verbr. n/10-$FeSO_4$	verbr. n/1-$KMnO_4$
1)	1 Stunde	14,7 ccm	12,7 ccm
2)	1 „	14,1 „	12,9 „

Bei anderen Wartezeiten erhielt ich folgende Ergebnisse:

	Wartezeit	verbr. n/10-$FeSO_4$	verbr. n/1-$KMnO_4$
1)	½ Stunde	14,7 ccm	12,7 ccm
2)	¾ „	13,7 „	13,2 „

und nach 24 Stunden:

	Wartezeit	verbr. n/10-$FeSO_4$	verbr. n/1-$KMnO_4$
1)	1 Stunde	15,6 ccm	12,3 ccm
2)	1 „	15,4 „	12,3 „
3)	1 „	15,5 „	12,3 „
4)	2 „	15,2 „	12,5 „

D. Die hier ausgeführten Titrationen sind im allgemeinen Teil auf Seite 24 eingehend beschrieben worden.

E. Die folgenden Versuche wurden in größerer Verdünnung ausgeführt. Statt 5 g wurde nur 0,5 g Wurmsamenöl in 90%iger Essigsäure gelöst und nicht mit n/1- sondern mit n/10-$KMnO_4$ versetzt und mit n/10-$FeSO_4$ zurücktitriert. Untersucht wurden die beiden Öle Nr. 2 und Nr. 10:

Nr. 2 verbrauchte 8,05 ccm n/10-$FeSO_4$
Nr. 10 verbrauchte 9,6 ccm n/10-$FeSO_4$

F. Bei Anwendung eines essigsauren statt schwefelsauren Reaktionsgemisches ergaben sich folgende Werte:

Nr. 2 verbrauchte 7,7 und 7,8 ccm n/10-$FeSO_4$
Nr. 10 verbrauchte 9,1 und 9,05 ccm n/10-$FeSO_4$

G. Im folgenden wurden die Titrationskurven von Chenopodiumöl, Ascaridol, Cymol, 60% Ascaridol in Cymol und Terpentinöl gemessen:

150 ccm Wasser, 50 ccm Eisessig und 10 ccm 1%ige Schwefelsäure wurden 30 Minuten lang in Eis vorgekühlt und mit 5 ccm

einer 5%igen Essigsäurelösung der zu untersuchenden Flüssigkeit versetzt. Nach Zusatz von 20 ccm n/10-$KMnO_4$.F (1,0518) wurde das Gemisch eine angegebene Zeit im Eis stehen gelassen und nach Zusatz von ca 1 ccm Phosphorsäure mit n/10-Mohr'scher Salzlösung titriert:

Wurmsamenöl: F der n/10-$KMnO_4$ = 1,0518
F der n/10-$FeSO_4$ = 1,0134

Wartezeit	verbr. n/10-$FeSO_4$	verbr. n/10-$KMnO_4$
20'	9,26 ccm	11,7 ccm
12,5'	9,75 „	11,2 „
5'	10,3 „	10,4 „
3'	11,16 „	9,7 „
3/2'	11,86 „	9,0 „
45"	12,2 „	8,7 „
30"	12,5 „	8,4 „
15"	12,8 „	8,1 „
0"	13,1 „	7,8 „

Ascaridol: F der n/10-$KMnO_4$ = 1,0518
F der n/10-$FeSO_4$ = 1,0363

20'	7,2 ccm	13,6 ccm
12,5'	8,1 „	12,7 „
5'	9,9 „	10,8 „
2'	10,6 „	10,1 „
1'	10,9 „	9,8 „
30"	11,6 „	9,0 „
20"	11,6 „	9,0 „
0"	11,7 „	9,0 „

60% Ascaridol in Cymol: Faktoren wie oben:

20'	11,5 ccm	9,1 ccm
10'	12,1 „	8,5 „
5'	13,1 „	7,7 „
1'	14,1 „	6,4 „
30"	14,2 „	6,3 „
0"	14,6 „	5,9 „

Cymol: Faktoren wie oben:

22'	18,7 ccm	1,6 ccm
12,5'	19,0 „	1,4 „
5'	19,2 „	1,1 „
1'	19,25 „	1,1 „
0'	19,3 „	1,0 „

Terpentinöl: F der n/10-$KMnO_4$ = 1,0518
F der n/10-$FeSO_4$ = 1,0363

Wartezeit	verbr. n/10-$FeSO_4$	verbr. n/10-$KMnO_4$
20'	10,9 ccm	9,7 ccm
5'	12,1 „	8,5 „
1'	13,3 „	7,3 „
0'	14,0 „	6,5 „

Versuche über die Acetylierung und reduzierende Acetylierung von Wurmsamenöl.

1) Bei der Acetylierung des Wurmsamenöls hielt ich mich an die im DAB-6 zum Beispiel bei der Geraniolbestimmung des Oleum Citronellae angewandte Vorschrift: 5 ccm Wurmsamenöl, 5 ccm Essigsäureanhydrid und 1 g wasserfreies Natriumacetat wurden eine Stunde lang im Sandbad gleichmäßig erhitzt. Nach dem Erkalten fügte ich 20 ccm Wasser hinzu und erwärmte das Gemisch zur Zerstörung des überschüssigen Anhydrids unter wiederholtem kräftigem Umschütteln ¼ Stunde lang auf dem Wasserbade. Dann trennte ich das Öl in einem Scheidetrichter von der wässrigen Flüssigkeit ab und wusch mit Kochsalzlösung, bis diese Lackmuspapier nicht mehr rötete. Das Öl wurde nun etwa einen Tag lang über 1,5 g wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Die erhaltene ölige Substanz besaß eine tiefrotbraune Farbe und einen angenehmeren Geruch als das Wurmsamenöl.

a) Zur Verseifung gelangten 1,3950 g. Sie wurden mit 3 ccm Weingeist, 2 Tropfen Phenolphthaleinlösung und in der Kälte tropfenweise mit weingeistiger 1/2-n-Kalilauge bis zur bleibenden Rötung versetzt. Dann fügte ich noch 30 ccm weingeistige n/2-KOH hinzu und erhitzte die Mischung eine Stunde lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbad. Nach dem Erkalten und dem Zusatz von 1 ccm Phenolphthaleinlösung titrierte ich mit ½-n-Salzsäure bis zum Verschwinden der Rotfärbung. Zur Verseifung wurden 30 ccm n/2-KOH mit dem Faktor 0,835 = 25,05 ccm n/2-KOH angewandt, beim Zurücktitrieren 8,92 ccm n/2-HCl verbraucht. Zur Verseifung von 1,390 g des acetylierten Öles waren also 16,13 ccm n/2-KOH, von 1 g acetyliertem Öl 11,56 ccm n/2-KOH nötig.

b) Bei dem zweiten Versuch verbrauchten 1,9317 g frisch acetyliertes Öl 19,6 ccm n/2-KOH, 1 g acetyliertes Öl mithin 10,2 ccm n/2-KOH zur Verseifung.

2) 4 ccm Wurmsamenöl wurden mit 65 ccm Essigsäureanhydrid, 12 g wasserfreiem Natriumacetat und 8 g Zinkstaub 90 Minuten lang im Sandbad gekocht und dann wie unter 1a behandelt. Es resultierte ein hellgelbes Öl in nur geringer Menge.

a) 0,8000 g wurden mit 30 ccm n/2-KOH mit dem Faktor 0,835 = 25,05 ccm n/2-KOH verseift. Zur Rücktitration wurden 22,6 ccm n/2-HCl verbraucht. Für die Verseifung der 0,8 g waren also 2,5 ccm, für 1 g demnach 3,1 ccm n/2-KOH notwendig.

b) Bei einem zweiten ebenso ausgeführten Versuch wurde zur Verseifung nur eine Spur n/2-KOH verbraucht.

Etwa 3,5 g nach 1a) acetyliertes Öl versetzte ich mit 35 g Essigsäureanhydrid, 35 g Eisessig, 7 g wasserfreiem Natriumacetat und 7 g Zinkstaub und erhitzte im Sandbad. Ich erhielt ein dunkelbraunes Öl, dessen Menge aber so gering war, daß es nicht näher untersucht werden konnte.

Bei einem zweiten Versuch unterwarf ich 4,5 g acetyliertes Öl unter denselben Bedingungen der reduzierenden Acetylierung. Auch hier war die Menge des erhaltenen dunkelbraunen Öles gering. Zur Verseifung kamen 0,1698 g. Zur Rücktitration der überschüssigen Kalilauge verbrauchte ich genau die der vorgelegten Menge n/2-KOH entsprechende Menge n/2-HCl. Es war mithin in diesem Öl kein Ester mehr nachweisbar.

3) Um zu untersuchen, ob reines Ascaridol bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat überhaupt angegriffen wird, benutzte ich eine Ascaridol-Cymol-Lösung mit 20% Ascaridolgehalt. 10 g dieser Lösung acetylierte ich wie unter 1a). Das erhaltene Öl war dunkel gefärbt. Bei der Verseifung, die ich ebenso wie unter 1a) ausführte, verbrauchten 1,4264 g des acetylierten Öles 1,3 ccm n/2-KOH, 1 g also 0,9 ccm n/2-KOH.

Die Beschreibung der physikalisch-chemischen Untersuchung des Ascaridols und des Wurmsamenöls wurde bereits im „Allgemeinen Teil" so ausführlich vorgenommen, daß diesen Angaben nichts mehr hinzuzufügen ist.

Literaturverzeichnis

1) G. Baumert und K. Halpern, Ar. 231, 648 (1893). C 1894 I, 294.
2) C. 1908 I, 1839 nach Schimmel & Co., Geschäftsbericht v. April.
3) Thoms „Handbuch der Pharmazie", Bd. 5 I, 782. (1929).
4) Thoms „Handbuch der Pharmazie", Bd. 6 II, 1579 (1928).
5) A. Rodjestwensky, Pharm. Weekl. 61, 1341 (1924) nach P. C. H. 66, 137 (1925).
6) Schimmel & Co., Geschäftsbericht 1926, 128.
7) Th. A. Henry und H. Paget, Journ. Chem. Soc. London 119, 1714—24 Nov. 1921 nach C. 1922 I, 685.
8) J. F. Cains und K. S. Mhaskar, Indian Journ. Med. Res. 11 347—51. 371—75 (1923); Exp. Stat. Rec. 50, 380 nach C. 1924 II, 2061.
9) E. Kaffl-Lenz und A. Hofmann, Ar. 267, 117 (1929).
10) R. Bliss, Journ. Amer. Pharm. Assoc. 1925, Vol. XIV, Nr. 2 nach Pharm. Ztg. 1925, 793.
11) W. G. Smillie und S. B. Pessoa, Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 24, 359—70 (1924) San Paolo nach C. 1925 I, 2389.
12) H. Thoms und F. Unger, Ar. 264, 578 (1926).
13) K. Bodendorf, Dtsch. Apoth. Ztg. 1930 II, 1636.
14) E. K. Nelson, Journ. Amer. Pharm. Assoc. 11, 836 (1921) nach P. C. H. 65, 363 (1924).
15) T. Kariyone und Y. Kimura, Journ. Pharm. Soc. Jap. 504,9 (1924) P. C. H. 65, 363 (1924).
16) H. Thoms und W. Dobke, Ar. 268, 128 (1930).
17) A. Langer, Pharm. Ztg. 66, 191 (1921).
18) Schimmel & Co., Berichte 118 (1908).
19) E. Kaffl-Lenz und A. Hofmann, Ar. 267, 117 (1929) nach H. Paget, The Analyst 51, 170 (1925).
20) H. Thoms, Pharm. Ztg. 1927, 1123.
21) K. Bodendorf, Dtsch. Apoth. Ztg. 1930, 1636 nach Cocking und Hymas, The Analyst 55, 180 (1930).
22) J. D. B. Hubers von Assenraad, Pharm. Tijdschrift vor Nederl. Indie 1932 Nr. 2 S. 44 nach Pharm. Ztg. 1932 I, 357.
23) Süddtsch. Apoth. Ztg. 1934, 57.
24) E. K. Nelson, Journ. Amer. Chem. Soc. 33, 1404—12 nach C. 1911 II. 891.
25) K. Bodendorf, Ar. 271 1, (1933).
26) Zeitschrift: Öl und Kohle vereinigt mit Erdöl und Teer, Jahrg. 11, Heft 29 (1935).
27) O. Wallach, Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1912. 422—30 nach C. 1912 II, 921.

Anm. Die Abkürzungen entsprechen denen des „Beilstein" Handbuch d. org. Chemie.

28) E. K. Nelson, Journ. Amer. Chem. Soc. 35, 84—90 Januar 1913 nach C. 1913 I, 831.
29) L. Kahlenberg, Zeitschrift für physikal. Chem. 46, 64—69 (1903) nach C. 1904 I, 363.
30) J. Mathews, The Journ. of Physikal.-Chem. 9, 641—681 (1905) nach C. 1906 I, 223.
31) A. W. Stewart, Proceedings Chem. Soc. 24, 124; Journ. Chem. Soc. London 93, 1059—61 nach C. 1908 II, 497.
32) C. T. Kowalew und W. W. Illarianow, Journ. prakt. Chem. 135 305—26 (1932) nach C. 1933 I, 3134.
33) R. Bull und O. Zwecker, Dtsch. Parfüm-Ztg. 20. 357—59. 371—72 (1934) nach C. 1935 II, 1269.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. K. Brand im pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. K. Brand sage ich für die reichen Lehren und Anregungen, die ich von ihm empfangen durfte, sowie die jederzeit gern gewährte Unterstützung meiner Arbeiten ergebensten Dank.

Lebenslauf

Am 14. September 1909 wurde ich, Robert Erwin Georg Preuß, als Sohn des Brauereibesitzers Georg Preuß in Neusalz (Oder) geboren. Ich bin römisch-katholischer Konfession und deutscher Staatsangehörigkeit.

Von Ostern 1915 bis Ostern 1919 besuchte ich eine höhere Privatschule und von Ostern 1919 bis Februar 1929 das städtische Realgymnasium in Neusalz. Hier bestand ich am 12. Februar 1929 die Reifeprüfung.

Am 1. April 1929 trat ich als Praktikant in die Kremser'sche Adler-Apotheke in Neusalz ein und bestand am 21. März 1931 die pharmazeutische Vorprüfung in Liegnitz. Bis zum 30. September desselben Jahres war ich in der gleichen Apotheke als Assistent tätig und vom 1. Oktober 1931 bis zum 31. März 1932 in der Löwen-Apotheke des Herrn Hampel in Grünberg in Schlesien.

Vom April 1932 an studierte ich an der Marburger Universität. Am 27. April 1934 bestand ich das pharmazeutische Staatsexamen und am 9. Februar 1935 das nahrungsmittelchemische Vorexamen.

Meine akademischen Lehrer waren:

Bersin, Brand, Claussen, Criegee, Dittler, Gessner, Grüneisen, Koll, Kutscher, Nordhausen, Rosemann, Reiff, Schmidt-Schleicher, Schollmeyer, Strecker, Thiel.

Ihnen allen bin ich zu großem Danke verpflichtet.